COLLECTED REPRINTS

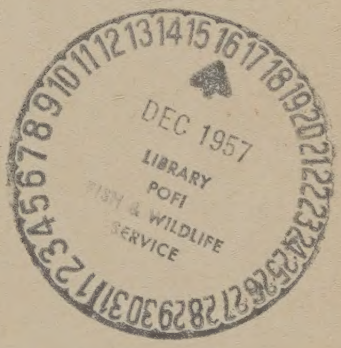
1956

FROM THE TOKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY

Reprints of Articles Published by Laboratory Scientists other than in the Publication of the Laboratory

東海區水產研究所業績集

昭和31年度



東海区水産研究所

東京都中央区月島

昭和32年4月

この業績集は本研究所で得られた研究業績のうち，東海区水産研究所報告に発表されたもの以外のもので，年度内に学会誌などに印刷発表された業績を集録したものである。

東海区水産研究所業績集

昭和31年度

目　次

水産資源

生物

業績番号

高野秀昭・花戸忠夫　(B—228)
岩手県北部沿岸におけるサバのはね釣

高野秀昭　(B—236)
千葉市地先海面に有害赤潮を惹起した浮游珪藻（*Thalassiosira decipiens*）の微小型（英文）

数理

土井長之　(B—231)
水産資源の力学的取扱—Ⅰ．単一魚種資源の力学的特性

田中昌一　(B—241)
標識放流によるクジラ資源量の推定

栗田　晋・田中千代子　(B—249)
マイワシ及びカタクチイワシの経年漁獲量の推算—イワシ加工品生産高を利用して

漁具漁法

野村正恒・森　敬四郎　(B—229)
水中を動く網地が受ける水の抵抗—Ⅲ．網糸の種類による流水抵抗の違い

野村正恒・森　敬四郎　(B—230)
水中を動く網地が受ける水の抵抗—Ⅴ．網地の吹かれ

川田三郎・田原陽三　(B—255)
魚群探知機による定置網の網成測定の一つの試み（予報）

水産化学

魚介肉・蛋白

右田正男：大竹茂夫　(B—240)
魚介肉アクトミオシンと色素イオンの結合

業績番号

右田正男・松本重一郎・最首とみ子 (B—251)
乾燥による魚肉蛋白質の変性について
右田正男・松本重一郎 (B—254)
水産動物筋肉蛋白の溶出性について
岡田　稔・山崎惇子 (B—256)
ねり製品の足に対する澱粉の補強効果—Ⅰ．澱粉の糊化と足の補強

ビタミン

平尾秀一・山田充阿弥・菊地　嶺 (B—226)
魚肉のビタミン A に関する研究—Ⅴ．マサバ皮に於けるビタミン A とカロチノイドとの関係
簗瀬正明 (B—234)
魚類肉中のビタミン B_6 含量
村山繁雄・田部井菊子 (B—235)
魚類幽門垂のビタミン B 群(B_1, B_2, B_6 及び B_{12}) に関する研究
東　秀雄・衣巻豊輔 (B—253)
天然ビタミン油よりビタミン A 濃縮物を経済的に製造する方法の研究—Ⅶ．ビタミン A 濃縮物のエステル化．(其の 2) ケテンによるアセチル化

放射能汚染魚

天野慶之・戸沢晴巳・高瀬　明 (B—232)
放射能汚染魚に関する研究—Ⅳ．放射性鉄の確認について

魚介毒

橋本芳郎 (B—233)
ドクカマスの毒について (英文)
右田正男・神名孝一・石野あや子 (B—252)
有機酸及び塩基による貝毒吸着精製の試み

水産物利用

煉製品

横関源延・内山　均・天野慶之 (B—227)
ねり製品の保蔵に関する研究—Ⅳ．炭酸ガスの貯蔵効果について
岡田　稔・右田正男 (B—239)
カマボコの顕微鏡観察

油脂

東　秀雄・井関重夫・浅野基明 (B—250)
深海産鮫類肝油の利用に関する研究—Ⅻ．Squalene 重合物の製造．(其の 1) 酸性白土を触媒とせる場合

TABLE OF CONTENTS

MARINE RESOURCES

Biology

Contribution No.

TAKANO, H. and HANATO, T. (B—228)
Experimental Fishing by "Hanezuri" of the Mackerel in Coastal Waters Off Northern Iwate Prefecture.

TAKANO, H. (B—236)
Harmful Blooming of Minute Cells of *Thalassiosira decipiens* in Coastal Water in Tokyo Bay.

Mathematics and Statistics

DOI, T. (B—231)
Dynamical Treatment of Exploitation of Aquatic Resources— I . Dynamic Characteristics of a Single Fish Population.

TANAKA, S. (B—241)
Estimation of Whale Population on the Basis of Tagging Experiments.

KURITA, S. and TANAKA, C. (B—249)
Estimation of Annual Catches of Sardine and Anchovy in Japan, 1926—50. —Using the Amounts of Processed *Iwashi* Products.

FISHING GEAR AND METHODS

NOMURA, M. and MORI, K. (B—229)
Resistance of Plane Net against Flow of Water— III . Effect of Kind of Fibers on the Resistance of Net.

NOMURA, M. and MORI, K. (B—230)
Resistance of Plane Net against Flow of Water. — V . On the Inclination of Net in a Current.

KAWADA, S. and TAWARA, Y. (B—255)
An Attempt at Measuring Deformation of the Set Net by a Fish Finder. (Preliminary Report).

CHEMISTRY OF AQUATIC PRODUCTS

Muscle Proteins of Aquatic Animals

MIGITA, M. and OTAKE, S. (B—240)
Combination of Fish Actomyosin with Anionic and Cationic Dyes.

MIGITA, M., MATSUMOTO, J. J. and SAISHU, T. (B—251)
On the Denaturation of Fish Muscle Protein by Dehydration.

Contribution No.

MIGITA, M. and MATSUMOTO, J. J. (B—254)
On the Extractability of Muscle Proteins of Marine Animals.

OKADA, M. and YAMAZAKI, A. (B—256)
Enhancing Effect of Starch on Jelly Strength of Fish Meat Jelly—I. Enhancing Effect and Gelatinization of Starch.

Vitamins

HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R. (B—226)
Vitamin A in Fish Meat—V. Relation between Vitamin A and Carotenoid Pigment in the Skin of Mackerel.

YANASE, M. (B—234)
The Vitamin B_6 Content of Fish Meat.

MURAYAMA, S. and TABEI, K. (B—235)
Studies on the Vitamin B Group (B_1, B_2, B_6 and B_{12}) in the Pyloric Appendages of Fishes.

HIGASHI, H. and KINUMAKI, T. (B—253)
Studies on the Economical Manufacture of Vitaman A Concentrate from Fish Liver Oil—VII. Esterification of Vitamin A Concentrate. 2. Acetylation with Ketene.

Radiologically Contaminated Fish

AMANO, K., TOZAWA, H. and TAKASE, A. (B—233)
Studies on the Radioactivity in Certain Pelagic Fish.—IV. Separation and Confirmation of Radioiron in Skipjack.

Poisons of Aquatic Animals

HASHIMOTO, Y. (B—233)
A Note on the Poison of a Barracuda, *Sphyraena picuda* BLOCH & SCHNEIDER.

MIGITA, M., KANNA, K. and ISHINO, A. (B—252)
Action of Benzoic Acid and Quinine on "Venerupin", a Shell-Fish Poison.

UTILIZATION OF AQUATIC PRODUCTS

Fish-Cake

YOKOSEKI, M., UCHIYAMA, H. and AMANO, K. (B—227)
Studies on the Preservation of Fish-Cakes—IV. Factors Involved in Preservative Effect of Carbon Dioxide.

OKADA, M. and MIGITA, M. (B—239)
Photomicrographic Examination of Fish Meat Jelly.

Fats and Oils

HIGASHI, H., ISEKI, S. and ASANO, M. (B—250)
Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—XII Preparation of Polymerized Product from Squalene. (1) Polymerization of Squalene using Acid Clay as Catalyst.

水　産　資　源

MARINE RESOURCES

生　物

Biology

数　理

Mathematics and Statistics

岩手県北部沿岸におけるサバのはね釣*

高野秀昭・花戸忠夫
（東海区水産研究所）　（千葉水試勝浦支所）

Experimental fishing by 'hanezuri' of the mackerel in coastal waters off northern Iwate Prefecture

Hideaki TAKANO and Tadao HANATO
(Tokai Reg. Fish. Res. Lab.) (Chiba Pref. Fish. Exp. Sta.)

緒　　言

青森県および岩手県北部の太平洋沿岸地方では古くから夏季にサバ流網漁業がおこなわれているが，千葉県水産試験所試験船ちば丸（36.78 噸，船長北山寅吉氏）は 1951 年夏にはじめて青森県八戸沖ではね釣漁業試験をおこない（千葉県水試，1951），それ以来同海面は一本釣漁船の好漁場となつている。1955 年 7 月 24 日～8 月 2 日の間に，ちば丸はさらに八戸沖および岩手県北部の沿海で釣獲試験をおこなつて良好な結果を得たが，著者等はこの間同船に乗船して漁撈試験に従事するとともに，同地方のサバの生態について知見を得た。

著者等に研究の機会を与えられた千葉県水産試験所遠山宜雄所長ならびに東海区水産研究所阿部宗明博士に深謝するとともに，ちば丸乗組員各位の御援助に対し厚く感謝する。

漁　　場

1951 年以降の一本釣漁船の操業は，八戸市北東から東にわたりほぼ 200 m 等深線にそつた海面でおこなわれてきた。今回の調査では，さらに南方に隣接する岩手県北部沿海面において釣獲を試みたが (Fig. 1)，魚群の密度もかなり大であるとともに餌付きも良好であり，この海面においてもはね釣漁船の操業は可能であることを認めた。資料としてちば丸による漁場位置，表面水温および漁獲量を示す (Table 1)。

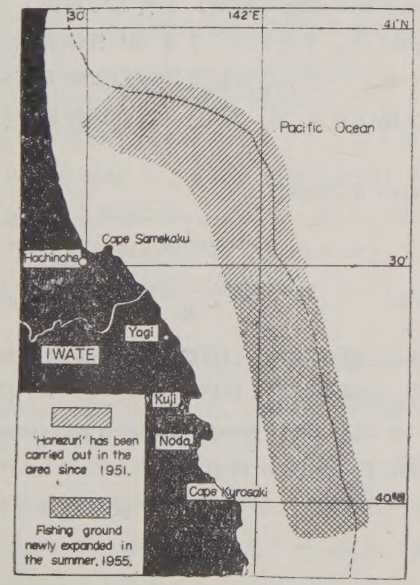


Fig. 1. Location of the fishing ground.

魚群は 200 m 等深線よりやゝ陸岸よりの海面で魚群探知機（日本電気 KK，A 1 型）および撒餌によつて捕捉されたが，本試験の時期には漁場表面水温は 19.3～22.0°C であり，陸岸ぞいの南下流がやゝ強かつた。

漁獲物はすべてヒラサバ *Pneumatophorus japonicus* (HOUTTUYN) であり，叉長 30 cm 前後の魚体が多かつた。しかしその後同海面で操業した漁船によれば，さらに大型の魚群もしばしば出現した模様である。ちば丸による釣獲物においては生殖巣の成熟しているものはみられなかつた。

同海域では附近陸岸にウミネコ *Larus crassi-*

*東海区水産研究所業績 B 第 228 号

Table 1. Catches of the mackerel by the Chiba-maru during the expedition.

Date	Station*		Surface W. Temp. (°C)	Catch (Kan**)
	N	E		
July 24—25	40°45′	141°50′	20.8—21.8	250
26—27	40°30′	142°00′	19.9—20.5	400
27—28	40°25′	142°05′	19.3—21.7	200
28—29	40°10′	142°10′	20.5—21.5	580
29—30	40°08′	142°10′	20.5—21.7	600
30—31	40°07′	142°10′	20.8—21.0	580
July 31-Aug. 1	40°10′	142°08′	21.1—21.8	520
Aug. 1—2	40°15′	142°07′	22.0	720

*The boat drifted to ca. 3′—10′ south during the fishing.
**1 kan=3.75 kg.

rostris VIEILLOT の蕃殖地として著名な蕪島（青森県八戸市）（犬飼，1950）をひかえ，陸棚上の海面で海鳥群に遭遇する。日没前後の観察では，その附近海中にカタクチイワシ群の游泳が明らかに認められ，また後述のごとくオキアミ類や撓脚類の濃密な衆群があることも推定されるが，これら餌料生物を追つて浮上したサバを海面に見ることができる。このような鳥付きサバ群のあるときは操業位置の選定は容易である。

また漁場では半浮游生活期にあるサバ稚魚，トビウオ稚魚，多毛類の一種（赤色）等が燈火に引き寄せられてたゞよつているのを舷側の水面に認めた。

標識放流試験

例年7月より 11 月にかけて本州北部太平洋岸で漁獲されるサバ群の洄游について，これを調査した資料はまつたくなかつた。著者等は釣獲試験期間を通じ岩手県北部沖にて総数 332 尾に標識（楕円形 15×10 mm，セルロイド製，桃色，魚体尾柄部に銅線で結着）を付して放流したが（東海区水研，1955），そのうち5尾が再捕された（Table 2）。すなわち，7月 30 日朝黒崎沖で放流した 77 尾のうち3尾は8月 14，20，22 日に各1尾ずつ岩手県気仙郡綾里村脚崎丸森定置網に，7月 31 日朝野田湾沖で放流した 51 尾のうち2尾は8月 18，23 日に気仙郡越喜来村大輪定置網により，それぞれ再捕された。

Table. 2. Record of recovered mackerel.

Tagging					Recovery			
Mark	Date	Station N	Station E	Number*	Number	Station N	Station E	Date
B 39	July 30	39°59′02″	142°12′00″	77	3	39°04′15″	141°52′30″	Aug. 14, 20, 22
B 41	〃 31	40°04′00″	142°10′10″	51	2	39°06′40″	141°55′00″	〃 18, 23

*332 individuals were tagged in five times. But no one in other three groups has been recovered.

この結果，魚群は陸岸ぞいに最も速いもので 15 日間に約 110 km 南方に移動したことがわかり，また岩手県南部沿岸の定置網にはいるサバが北部沖で漁獲されるサバ群と密接な関係を持つことが明らかになつた。

食餌調査

太平洋側におけるサバの食餌に関する報告は従来ほとんど見られなかつたが，高野(TAKANO,

Table 3. Individual number of food animals in stomachs of the mackerel taken off Kuji on Sept. 28, 1955.

Specimen*	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wet weight (g)	67.0	64.5	77.5	11.3	21.7	10.1	39.1	18.8	58.2	9.6
Engraulis japonica T. & S.**	9	10	11	1	3	1	–	–	2	–
Euphausia pacifica HANSEN	–	20	10	20	15	1	780	242	210	188
Copepoda†	–	–	–	1	3	–	–	5330	10880	1
Amphipoda	4	–	–	2	2	–	11	–	12	2
Buccinidae larva††	–	–	–	–	–	–	–	1	–	–

*Fork length of the mackerel, 30.1—37.2 cm.
**Fork length, 8.0–10.7 cm : mean body weight, 7.1 g.
†*Calanus plumchrus* MARUKAWA was predominating markedly in number.
††Identified by Mr. Takashi OKUTANI (Tokai Reg. Fish. Res. Lab.).

1954) は 1953 年夏伊豆七島大島波浮港附近のサバがアミ類の一種シキシマフクロアミ *Gastrosaccus vulgaris* NAKAZAWA を多量に食しているのを観察するとともに，魚類稚魚，端脚類，サルパ類その他多種の動物がサバによつて捕食されていることを報告した。各海域における餌料生物の量的分布には差異があるから，胃内容物の主要成分をなす生物が地方によりまた季節によつて異なつていることは当然考えられる。

今回の三陸沿岸調査中，7 月 28 日夕刻久慈沖 (40°11′N, 142°08′E) において，鳥付きサバ群よりはえ釣 (擬餌針使用) により漁獲した魚体 10 尾 (尾叉長 30.1～37.2 cm) につき調査した結果を示す (Table 3)。餌料生物として主要なものは次の 3 種であつた。

i) *Engraulis japonica* TEMM. & SCHL. カタクチイワシ

10 尾のサバのうち 7 尾が食しており，最も多いものは 11 個体を胃中に収めていた。これらのカタクチイワシは尾叉長 8.0～10.7 cm，体重平均 7.1 g であり，海中の游泳群はサバ漁獲前にすでに認められていた。

従来の報告にも秋季に北海道西南岸 (江差，函館近海) においてカタクチイワシ群を追う鳥付きサバ群があることがしばしば記録されている (北海道水試，1929, '30, '31)。

ii) *Euphausia pacifica* HANSEN ツノナシアミ

10 尾中 9 尾がこれを食しており，うち 4 尾は 180 個体以上を含んでいた。本種は次述の *Calanus plumchrus* とともに，北海道周辺でスケトウダラ *Theragra chalcogramma* (PALLAS) の食餌としても重要である (元田・森山，1952 ; 飯塚外，1954)。

iii) *Calanus plumchrus* MARUKAWA アカヒゲカラミヂンコ

10 尾中 2 尾が撓脚類を多量に食しており，最多 10,880 個体を算したが，その大部分が本種であつた。

なお Table 3 に明らかなように，同一時同一所で漁獲されたサバにおいて，胃内容物の主要生物は決して同一ではない。これは沿岸帯海中の微小動物の分布が均一ではなく，それぞれの衆群が濃密部を異にするためであろう。

結　　言

本州北部太平洋岸で漁獲されるサバ群が，房総方面より金華山沖を北上したものであるか，津軽海峡を経た日本海系のものであるか，あるいは北部太平洋岸固有の群であるかについては未だ定説がない。1951 年夏のちば丸の調査では，この海域のサバの卵巣成熟状態は 2～3 月頃の伊豆方面のサバと相似しており，房州方面のサバは 5 月末にはほとんど放卵を終えるが，この海区の

ものが7月においても未だ卵を保有していることから，両海区のサバ群はまつたく別個のものと推定された（千葉県水試，1951）。今回の調査でも，魚体が房総方面で釣獲されるサバに比して小型のものが多く，生殖巣もすべて未成熟である点，同海域が津軽海峡に近くその海況および生物相に日本海から太平洋へ流出する暖流の影響を強く受けていることが考えられる点などから，房総近海のサバとの関連性はうすいように思われるが論断はできない。この問題の解明にはさらに広範囲にわたる標識放流調査を必要とする。

文　　献

千葉県水産試験所，1951：さば一本釣漁業調査報告（第3報）．千葉水試月報，ii (6)，1～3．謄写刷．

北海道水産試験場，1929：江差に於ける秋さば漁撈試験（第1報）．北水試旬報，no. 77，2～3．

———— 1930：秋さば漁撈試験（昭和4年度総括）．北水試旬報，no. 107，1～5．

———— 1931：秋さば延繩漁撈試験経過．北水試旬報，no. 156，2．

飯塚　篤外3名，1954：北海道近海産スケトウダラの天然餌料とその海域別特性について．北海道区水産研究所報告，no. 11，7～20．

犬飼哲夫，1950：蕪島のウミネコ．青森県水産資源調査報告，no. 1，248．

元田　茂・森山祐郎，1952：底魚類の食餌組成並に大型底棲動物調査（昭和25年度及昭和26年度）．北部日本海深海魚田調査報告，no. 3，77～90，pls. 16～23．

Takano, H. 1954：The food of the mackerel taken near Oshima Island in 1953. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish., xx (8), 694—697.

東海区水産研究所，1955：サバ資源調査月報，nos. 27，28．謄写刷．

Résumé

Mackerel fishing by 'hanezuri'* has been carried out by fishermen in the coastal waters off Hachinohe, Aomori Prefecture, since the first trial by the research boat "Chiba-maru" (36.78 ton), Chiba Prefectural Fisheries Experiment Station, in the summer, 1951.

During July 24～August 2, 1955, the Chiba-maru tried the 'hanezuri' off Hachinohe, and in adjacent southerly waters off northern Iwate Prefecture (Fig. 1). The present writers were on board in the cruise, and examined the fishing ground, migration and the food of the mackerel, obtaining following results :-

1. Mackerel fishing by 'hanezuri' was successfully possible in the sea off northern Iwate Pref. in the summer, 1955 (Table 1). The surface water temperature in the fishing ground was 19.8—22.0°C, and coastal currents were flowing to south. The mackerel schools were consisted of *Pneumatophorus japonicus* (Houttuyn) only, and the fork length of individuals was more or less 30 cm. Gonads were all immature. The fishing stations were sometimes indicated well by flocks of sea birds on the surface of the sea.

2. The migration was studied by tagging method. 332 individuals were tagged

* 'Hanezuri' is a method of mackerel fishing by a hook, short line and rod. A rectangular piece of muscle and skin of the mackerel is used as bait. Mackerel schools are led to the surface of the sea by scattering of 'komase' (chopped meat of sardines) and illumination of lamps on board during night.

during the expedition. Among them 5 individuals were caught by trap-nets on the coast of southern Iwate Pref. They migrated to 110 km south in 15~23 days (Table 2).

3. The food of the mackerel taken off Kuji, in northern Iwate Pref., was mainly composed of following animals : *Engraulis japonica* TEMM. & SCHL., *Euphausia pacifica* HANSEN and *Calanus plumchrus* MARUKAWA.

The predominating constituent was not similar qualitatively in ten stomachs obtained around a station in the same time (Table 3). This may be caused by considerably irregular distribution of the populations of each food animal in the coastal water.

Harmful Blooming of Minute Cells of *Thalassiosira decipiens* in Coastal Water in Tokyo Bay*

Hideaki TAKANO**

In September, 1951, a great number of bivalves cultured in the coastal water of Chiba City (facing Tokyo Bay) were damaged by discolored water caused by vigorous multiplication of a minute phytoplankter. The event was reported in a paper read by Mr. Kaneo SUGAWARA (Chiba Prefectural Fisheries Experiment Station) at the annual meeting of the Japanese Society of Scientific Fisheries held in Tokyo on April 5, 1953. He identified the plant, with some doubts, as *Thalassiosira subtilis*† or an unknown species of *Phaeocystis*.†† The present writer received the material tow-netted in the discolored water from Mr. SUGAWARA, by favour of Mr. Michinori TAMAKAWA (then at the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory), and noticed at once that the predominator was a minute form belonging to the genus *Thalassiosira*. The purpose of the present paper is to clarify the taxonomic position of the plant.

The diatom bloomed in the discolored water has following characteristics under light-microscope:— Cells disc-shaped or box-like, 4-10 μ in diameter, embedded densely in formless gelatinous masses. Valves flat, with an apiculus on rounded margins. Areolae, not visible in water, arranged in eccentric system as same as *Th. decipiens*. Marginal punctae extremely minute, difficult to see. Chromatophores 2-4, more or less lobed.

As areolae of the present form were not visible in water mounts, the writer thought at first sight it had a resemblance in size or in cell form to several small species in *Thalassiosira*, such as *Th. nana* LOHMANN (1908), *Th. marginata* VENKATARAMAN (1939), *Th. minuscula* KRASSKE (1941), etc. However, by a more detailed examination, he could find in burned specimens the areolae arranged in eccentric system and a row of small marginal punctae (probably bases of marginal spines), which are evidently seen in electron-microphotographs (Plate I, Figs. 5-7). So the questionable species stands clearly with *Th. decipiens* (GRUN.) JØRG. except considerable differences in size and in clearness of sculpturing.

In some authors' monographs (HUSTEDT, 1930; CUPP, 1943 etc.), Gen. *Thalassiosira* is placed in Sceletoneminae. CLEVE-EULER (1942, 1951) believes its close affinity with *Coscinodiscus* and claims to put the genus in *Coscinodiscus* as a subgenus. It is well known that some species of *Coscinodiscus* make their small individuals in mother cells or in packets held together by a fine membrane. MURRAY (1896) found such form dividing in 2, 4, 8, 16 small cells on *Coscinodiscus concinnus*, and KARSTEN (1907) also on *Coscinodiscus* sp. MURRAY states that the individual membranes of the young packet *Coscinodisci* are either not silicified or are incompletely so, and they are therefore capable of superficial growth. GRAN (1902, 1904) describes as if the phenomenon may be found on more or less morbid cells tending to death. KARSTEN supposes that the diatoms are driven to form small cells when the microspore-formation is prevented by unknown factors in or out of cells. Moreover, he claims the phenomenon to be the normal growing procedure of microspores of *Coscinodiscus* (*cf.* KARSTEN, 1928, p. 174. "Apogamie bei den Centrales"). Here it is accordingly conceivable that the present form may be the small cells of *Th. decipiens* grown from the microspores

* Received May 17, 1956.
Contributions from the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, B No. 236.

** Tokai Regional Fisheries Research Laboratory.

† Chiba Suishi Geppo, vol. 2, no. 7, pp. 10-11. Mimeographed publ. from the Chiba Pref. Fish. Exp. Sta., in 1951.

†† The pamphlet by SUGAWARA, "*Phaeocystis* sp. o shu tosuru akashio niyoru Chiba-shi jisaki kairui no higai nitsuite." Mimeographed in 1952.

or in process of the microspore-formation. In fact, the blooming of the minute form in the coastal water of Chiba City must have broken out in unusual circumstance, and small cells are divided in irregular size varying 4-10 μ in diameter in a colony (see Plate I, Fig. 4) making to remind the GRAN's statement. However, the writer has commonly found in materials collected from waters in Sagami Bay in winter small individuals, quite identical with the cells appeared in the discolored water, which are wholly uniform in size in a mass.

On the other hand, the present form is closely alike to *Th. Levanderi* VAN GOOR (1924) which has been known from Finnish water. In *Th. Levanderi* cells are 8-13 μ in diameter and have similar sculptures of valves to *Th. decipiens*, which were observed with great difficulty by VAN GOOR.

VAN GOOR (1924, p. 322) describes as follows:— Als ich in den frisch angefertigten Styraxpräparaten keine Schalenstruktur auffinden konnte, dachte ich an eine Verwandtschaft mit den beiden von LOHMANN aus der Kieler Bucht beschriebenen Arten, *Th. nana* und *Th. Saturni*. Als die Präparate jedoch gründlich eingetrocknet waren und dadurch vielleicht der Brechungsindex sich ein wenig geändert hatte, fand ich im Lichte kürzerer Wellenlänge mit der 2-mm Apochromat-Ölimmersion N.A. 1,4 von Zeisz eine sehr zarte aber unverkenntliche Porenstruktur, die ich nach einer ganz reinen Schale in der Fig. 11 so genau wie nur möglich abgebildet habe.

Th. Levanderi has no apiculus on valve margins whereas the present form has it. But the presence of a marginal apiculus seems not a decided character for separating them. As for *Th. decipiens*, some author gives actually no description on it (HUSTEDT, 1930) but another describes as it is present (CUPP, 1943). *Th. Levanderi* has also no marginal puncta notwithstanding the present form has them. Though marginal punctae of the present form are clearly seen in large cells in electron-microphotographs, the writer made considerable efforts for finding them under light-microscope. If treatments of the specimens have not been carried out well, it is probable that one cannot notice them whereas they are present. VAN GOOR observed as the colony of *Th. Levanderi* only several cells connected in chains by a central mucilage thread. In the form here dealt with, numerous cells are involved in irregular gelatinous masses, and sometimes the marginal apiculus connects cell to cell. However, the writer has commonly observed the present form in materials from Sagami Bay in winter, cells of which are mostly embedded in gelatinous masses but sometimes several cells are connected in chains by a fine mucilage thread without surrounding gelatinous substance. Thus the writer regards as *Th. Levanderi* does not differ from the present form although VAN GOOR did not find the marginal punctae and also he did not refer enough to the colony formation.

As the result of observations and considerations mentioned above, the writer regards that the present form is not a species out of *Th. decipiens* but a form in process of reproduction of the species. And for distinguishing it from the type it is better to place it as a forma of *Th. decipiens* emending the former description by VAN GOOR as *Th. Levanderi*.

Thalassiosira decipiens (GRUN.) JØRG.
(Syn. *Coscinodiscus decipiens* GRUN.)

1878. GRUNOW. In SCHNEIDER, Naturwiss. Beitr. Kenntn. Kaukasusländer, p. 125, pl. 4, fig. 18.

1905. JØRGENSEN. Hydrogr. biol. invest. Norw. fjords, p. 96, pl. 6, fig. 3.

Form **Levanderi** (VAN GOOR) forma emend.
(Fig. 1 a-d; Plate I, Figs. 1-7)

1924. *Thalassiosira Levanderi* VAN GOOR, Rec. d. trav. bot. néerland., vol. 21, p. 322, fig. 11.

Cellulae minutissimae, 4-13 μ diametro, involutae informibus gelatinosis massis vel per filum mucosum conjunctae. Superficies valvae plana, solum in margine flexa. Valvae plerumque cum apiculo prope marginem et punctis marginalibus, 4-5 in 10 μ. Areolae minutissimae, dispositae similiter exemplo sed non visae in aqua. In medio valvae areolae circiter 20-21, prope marginem 23-24 in 10 μ. Unum mucosum foramen prope medium valvae.

Cells smaller than the type, 4-13 μ in diameter, disc-shaped or box-like, embedded in formless gelatinous masses or connected in

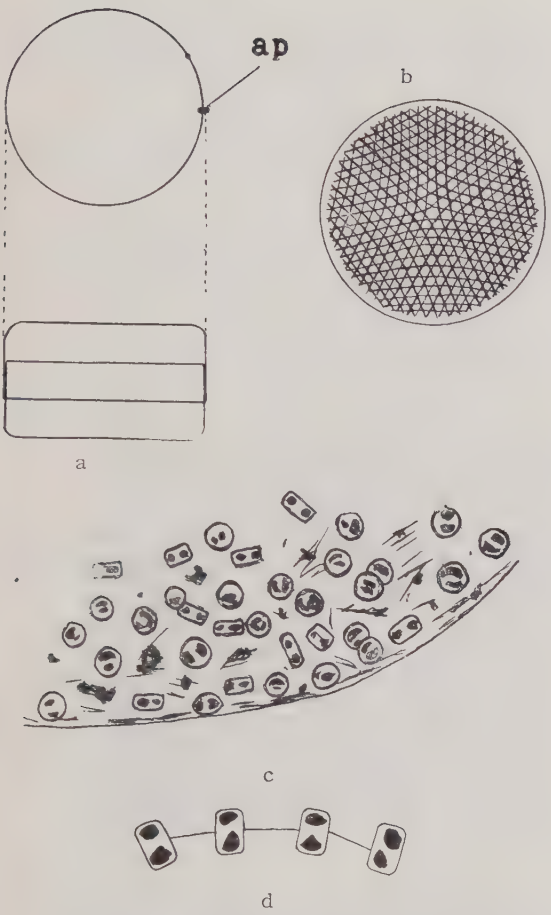


Fig. 1. *Th. decipiens* f. *Levanderi* (VAN GOOR) TAKANO. Cells 4-10 μ in diameter.
a) General view of the cell.
b) Arrangement of areolae.
c) Cells in a gelatinous mass.
d) Cells in a chain.

chains by a mucilage thread. Valves flat, generally with an apiculus on rounded margins. Marginal punctae very minute, 4-5 in 10 μ, difficult to see. Areolae arranged in eccentric system as same as the type, not visible in water. By diagnosis in electron-microphotographs, areolae ca. 20-21 in 10 μ in center, 23-24 near margin. A small mucous pore near valve center. Chromatophores 2-4, more or less lobed.

Marine. Neritic, temperate form.

It is well known that some minute species of *Thalassiosira* were often found in enormous numbers in brackish water. *Th. fluviatilis* HUSTEDT (1926) was the causer of the 'Wasserblüte' in the river Werra, Germany. *Th. marginata* VENKATARAMAN occurred abundantly also in the lower Werra (*Thalassiosira* sp. in KOLBE and TIEGS, 1929) and in the river Cooum, Madras (VENKATARAMAN, 1939). GRAN and BRAARUD (1935) made mention of small cells of *Thalassiosira* with quite thin cell walls observed at the stations in the Bay of Fundy, in the Gulf of Maine, where a rich *Sceletonema*-plankton was growing, and the specimens were difficult to classify because of the thin cell walls but some of them were certainly small specimens of *Th. Nordenskiöldii* CL.

Discolored waters caused by diatoms give mostly no distinct injuries to aquatic productions. But in the present case, *Th. decipiens* forma *Levanderi* has been regarded as the causer of the harmful discolored water at the coast of Chiba City. The water temperature was comparatively high, arranged from 22.7°C to 24°C, and the salinity from 29.56 ‰ to 31.60 ‰ in the area (recorded by SUGAWARA). Though many diatom species appeared with it in water, they were far less in quantity than it. The other main constituents were as follows:—

Stephanopyxis palmeriana (GREV.) GRUN.
Sceletonema costatum (GREV.) CL.
Coscinodiscus gigas EHR.
Corethron pelagicum BRUN
Bacteriastrum varians LAUD.
Chaetoceros decipiens CL.
Ditylum Brightwellii (WEST) GRUN.
Biddulphia sinensis GREV.
B. longicruris GREV.
Thalassionema nitzschioides GRUN.

So far as we know, there is no example of such injuries to aquatic animals caused by blooming of a single diatom plankter. Many individuals of bivalves might be put to death not only by degeneration of water but also by mechanical closing of respiration by gelatinous substance densely attached to gills of them. According to SUGAWARA, fishermen suffered a great loss at the time and the damages amounted about ¥57,958,000.00.

Of the accompanying photographs, those

taken by electron-microscope were prepared by Mr. Sigeo SAKATA (Department of Radiology, School of Medicine, University of Tokyo), by favour of Mr. Takahisa NEMOTO (Whales Research Institute, Tokyo). The other microphotographs were taken assisted by Mr. Yoshio TAKEMURA (Tokai Regional Fisheries Research Laboratory). The writer expresses his sincere thanks to all gentlemen who supplied generous assistance in the course of the present study.

References

CLEVE-EULER, A., 1942:
"Coscinodisci et Thalassiosirae Fennosueciae." Bot. Notiser, 1942, no. 3, 231-278.

————, 1951:
"Die Diatomeen von Schweden und Finnland." Kungl. Svenska Vet.-Acad. Handl., F. S., **2**-1, 163 pp., 56 pls., 8 text figs.

CUPP, E. E., 1943:
"Marine plankton diatoms of the west coast of North America." Bull. Scripps Inst. Oceanogr. Univ. Calif., **5**-1, 1-238, pls. 1-5.

GOOR, VAN, A. C. J., 1924:
"Über einige neue und bemerkenswerte Schwebealgen." Rec. d. trav. bot. néerland., **21**, 297-328.

GRAN, H. H., 1902:
"Das Plankton des Norwegischen Nordmeeres von biologischen und hydrographischen Gesichtspunkten behandelt." Report on Norwegian Fishery- and Marine-Investigations, **2**, pt. 2, no. 5, 222 pp., 1 pl.

————, 1904:
"Die Diatomeen der arktischen Meere. I. Diatomeen des Planktons." Fauna Arctica, **3**-3, 509-554, pl. 17. Jena.

GRAN, H. H. and T. BRAARUD, 1935:
"A quantitative study of the phytoplankton in the Bay of Fundy and the Gulf of Maine (including observations on hydrography, chemistry and turbidity)." Jour. Biol. Board Canada, **1**-5, 279-467.

HUSTEDT, F., 1926:
"*Thalassiosira fluviatilis* nov. spec., ein Wasserblüte im Wesergebiet." Ber. Deutsch. Bot. Ges., **43**, 565-567.

————, 1930:
"Die Kieselalgen." RABENHORST's Kryptogamen-Flora, **7**, pt. 1, xii+920 pp., 542 figs., Leipzig.

KARSTEN, G., 1907:
"Das indische Phytoplankton nach dem Material der deutschen Tiefsee-Expedition, 1898-1899." Wissensch. Ergebn. deutsch. Tiefsee-Exp. Damp. "Valdivia," 1898-1899, **2**, pt. 2, 221-548, pls. 35-54, 5 figs.

————, 1928:
"Abteilung Bacillariophyta (Diatomeae)." In ENGLER und PRANTL, Die Natürlichen Pflanzenfamilien, **2**, 105-303, 332 figs.

KOLBE, R. W. and E. TIEGS, 1929:
"Zur mesohaloben Diatomeenflora des Werragebietes." Ber. Deutsch. Bot. Ges., **47**, 408-420.

KRASSKE, G., 1941:
"Die Kieselalgen des chilenischen Küstenplanktons. (Aus dem südchilenischen Küstengebiet, IX.)" Arch. f. Hydrobiol., **38**-2, 260-287.

LOHMANN, H., 1908:
"Untersuchungen zur Feststellung des vollständigen Gehaltes des Meeres an Plankton." Wissensch. Meeresuntersuch. Kiel, N. F. **10**, 129-370, pls. 9-17, 2 tab., 22 text figs.

MURRAY, G., 1896:
"On the reproduction of some marine Diatoms." Proc. R. Soc. Edinburgh, **21**, 207-219, pls. 1-3.

VENKATARAMAN, G., 1939:
"A systematic account of some south Indian diatoms." Proc. Indian Acad. Sci., **10**-6, 293-368, pl. 17.

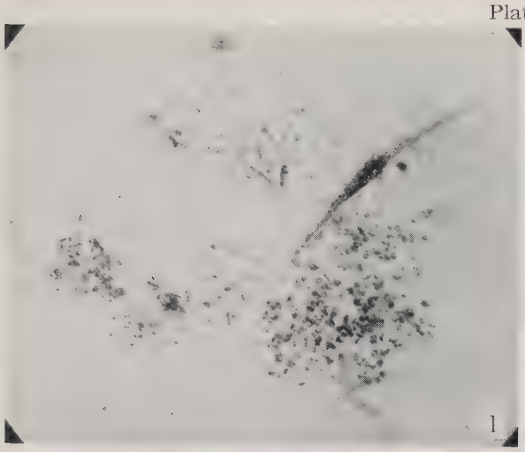
Plate I. *Th. decipiens* f. *Levanderi* (VAN GOOR) TAKANO

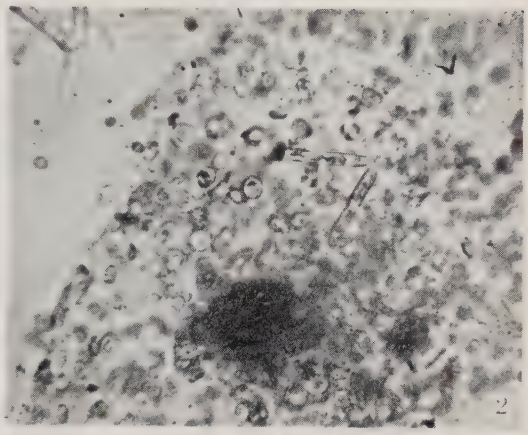
Figs. 1-4. Sights under light-microscope.

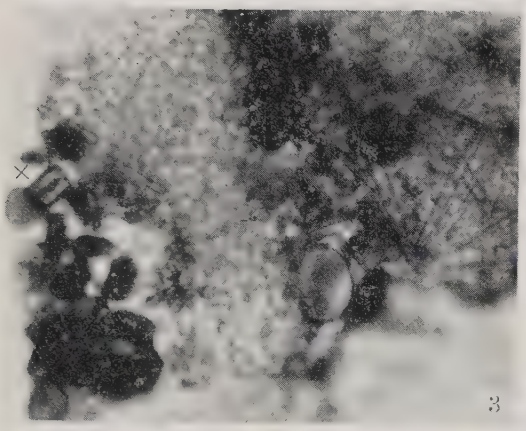
Figs. 1-2. Material in formalin solution.
Figs. 3-4. Material washed by water.
× (in Fig. 3): typical form of *Th. decipiens* (GRUN.) JφRG. appeared in the same mass.

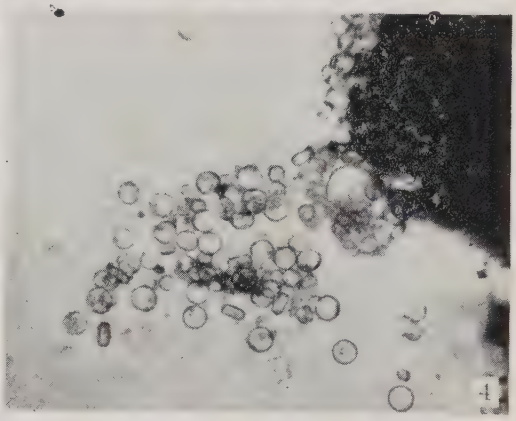
Figs. 5-7. Sights under electron-microscope.
{ap: marginal apiculus, mp: marginal punctae, po: mucous pore.}

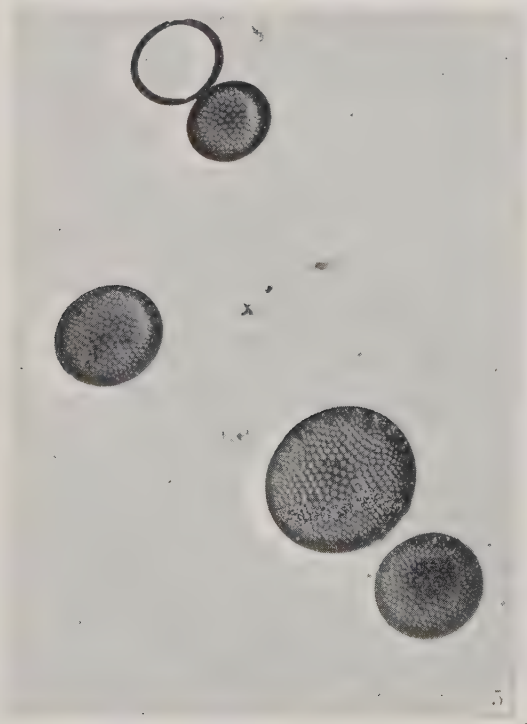
Plate I.

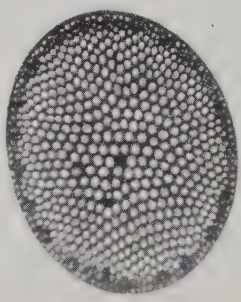

1

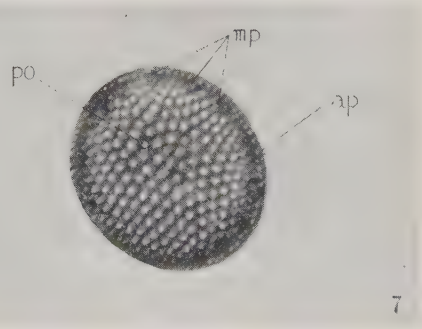

2


3


4


5


6



7

水産資源の力学的取扱—I.
單一魚種資源の力学的特性

土井長之
東海区水産研究所

Dynamical Treatment of Exploitation of Aquatic Resources—I.
Dynamic Characteristics of a Single Fish Population

Takeyuki Doi

In discussion of the magnitudes of animal or fish populations the Verhulst logistic equation has usually been taken as a point of departure. In this expression, density-dependent causes of mortality could affect the abundance of either the existing adult stock and the young which it produces. But, on the contrary, W. E. Ricker treats subjects of populations and equilibrium level of explcitation from reproduction curve under the assumption that no compensatory mortality occurs among mature stock. Both in earlier treatments and in Ricker's, dynamic population parameters are implicit, though static characteristics are considered.

In this paper, the writer attempts to summarize the basic theoretical information expressed in the differential equation of population dynamics, recognizing in his formulation the formal distinction between stock and recruitment. It is concerned with predicting what change of stock or catch can be obtained from a given aspect of young fish recruited to a fishery. That is, changes of abundance of stock, s, are related with recruitment, r, by the fundamental equations (1) and (2). Population parameters α, α_n and α_f are instantaneous mortality rates—— total, natural and fishing respectively : c is total catch. Recruitment will not mean the initial number of eggs or newborn young, but the number of young surviving to the specific age or the commercial size.

Refering analogously to other dynamic systems, recruitment is the intensive quantity like excitation potential, signal or input voltage and stock is the extensive quantity like response or output by the adequate transformation of corresponding variables. In an electrical system (Figs. 1 and 2, eqns. (3) and (4)), electric current, i, or output voltage e_o, corresponds to stock. Exciting or input voltage, e or e_i, corresponds to recruitment. Elements of circuit (inductance L, resistance R and capacity C) determine system parameter α or time constant T (reciprocal of α). In a mechanical system (Fig. 3 and eqn. 5), external force F, and displacement x, correspond to recruitment and stock respectively. α or T is determined by elasticity of recovering spring and damping resistance of dash pot. In a hydraulic surface system (Fig. 4 and eqn. (6)), head of hydraulic surface x and inflow v, stand for stock and recruitment respectively. Surface area and dimensions of outflow tube determine system parameters.

With application of these transformative relationships, an analogue computer could be built up in order to elucidate the mathematical problems of populations and to obtain graphically the variation of catch.

If r is impulsive, indicial and sinusoidally periodic, s is expressed in eqns (7), (11) and (13), Fig. 5 and 6. Provided r is generally periodic and of random form, s is expressed in eqns, (19), (10) and (23) by the principle of superposition.

In the present investigation attention has been directed toward a dynamic study of the explicit relation between the magnitude of population and recruitment in the case of a single fish population. But fishing changes the absolute abundance of mature fish in a stock, and may affect the numbers of recruits in subsequent years. Furthermore, it is important to consider the case of two or more

1955 年 12 月 26 日受理 （印刷費負担） 東海区水産研究所業績 第 231 号

coexisting populations. The writer will attempt to discuss these problems in later papers, regarding them as the feedback problems of networks of circuit systems.

The example given here deals with the fishery for anchovy larvae and young at Maisaka in Sizuoka Prefecture, from May 10 to June 23, 1951. Table 1 gives the catch, the number of vessels and the catch per unit vessel. It is reasonable to infer that short term fluctuating change of catch results from impulses of recruitment. The day-by-day catch is dc/dt in the notation of this paper and proportional to the population s by eqn. (2). But also, the catch per unit vessel might be considered proportional to s. From the above considerations and eqn. (7) of impulsive response, α or T can be estimated by several methods, as shown in Table 2. T is about 15 days. That is, the population will be reduced to 37 per cent 15 days after the impulsive appearance of recruitment.

The catches, the number of vessels and estimated values of population parameters for the years 1952, 53 and 54 are shown in Table 3, 4 and 5 respectively. Appearances of recruits are indicial (1952 and 53) and periodic (1954). If discrepancies between these yearly values of population parameters were expected because of changes in fishing effort or number of vessels, we could compute the natural mortality rate, α_n, and specific mortality rate from fishing (fraction caught per unit effort per day). But, for these examples, it seems that the differences in population parameters are not due primarily to changes in fishing effort but are related to differences of recruitment and environmental conditions.

1. ま え が き

水産資源の変動を量的に把握することの難しさは，それ等の量自身を測定することの難しさとともに，それ等の量相互の関係式が未知であることが大きな因をなしている。例えば漁況の予報について考えてみても，漁獲変動を支配するところの資源の特性が未知である故，海況等の環境要因との相関を以て推論する場合が多い。この場合には適中率は低くなるが，相関法や類似法では避け得ざる障害であろう。物理的現象を例にとって考えてみよう。ここに物体があって，これをある高さから落した場合，数秒後の位置・速度・加速度等は，物体の運動の力学的法則が解っているので完全に求めることが出来る。温度・風向との相関を求めても無意味なものであり，それは何ら本質的な問題ではない。しかし羽毛の如きもの或は白墨の粉の如きものを落下させるならば，空気の微細な流れに影響されてその運動は把握しにくい。だがこれとても抵抗等の力を考えに入れるならば力学的法則に従っているのであって，その動きがあまりに細いので完全に追跡することが困難であるにすぎない。この報告では以上のような力学的観念からみた資源固有の性質について論じてみたい。

水産資源の状態，或は時間的経過を表わす特性として種々な量が使用されている。資源量・recruitment・漁獲率・漁獲努力・自然死亡率・生残率等はその代表的なものである。そしてこれ等の量を結びつける関係式が当然なければならない。資源の成長の時間的変動法則（population growth law）を表わす式として

$$\frac{dN}{dt}=\varepsilon N \qquad \varepsilon：常数$$

或は Verhulst の群集密度の効果を考慮して

$$\frac{dN}{dt}=\varepsilon N\left(1-\frac{N}{L}\right) \qquad \varepsilon,\ L：常数$$

がその基本式として考えられ，Logistic 曲線として古来から論ぜられている。そして，これの一般化された形[1)2)]として

$$\frac{d}{dt}\log N(t)=r(t)-d(t)$$

更には

$$\frac{dN}{dt}=f(N)-N\phi(F)$$

等の式によって資源の成長の法則が扱われている。ここに $r(t)$ は増える率，$d(t)$ は減る率，$f(N)$ は漁獲のない場合の自然の成長法則（例えば logistic curve），F は漁獲努力であり $\phi(F)$ は漁獲の成長法則に

及ぼす影響の項である。これらの式では recruitment についてはそれが内包されていて，式の形の上では何ら表われていない。又魚群密度の影響は成魚も稚魚も受けていることになつている。いわば recruitment を生ずる海面も含めた閉じた海面を考えて，その中での全体としての変動を上述のような観点から扱つているのである。即ち試験管の中での細菌と酵母を養殖する場合の時間的変化の如きものである。そして時間の尺度は1世代の時間に比べて充分に大きい場合にのみあてはまろう。又 Ricker は，成魚には魚群密度による死亡はなくて，未成年魚にのみそれが影響するものとして，reproduction curve による資源の消長について論じている。いづれにしても recruitment の内包性については同じである。これらの考えは巨視的取扱とも言えようし，力学的には静力学に相当するであろう。

この報告に於ては，これらと観点を少し異にして考えみたい。recruitment は stock と関係はあるにしても，特定の海面では，洄游・移動等，よその魚族が現われ，或は漁業対象とならない稚魚が成長して漁業の対象となる大きさになつて，ここに stock が生じると考える。即ち考慮している時間の尺度は1世代のそれに比して小さい場合でも式の合理性は失われない。ここに recruitment とは卵の数或は新しく生れた稚魚の数ではなくて，広い意味に解して新しく漁業対象に入つてくるものを指す。このような言わば微視的な観点から先ず recruitment と stock とを式の上できり離して population の変動を扱うことを試みた。即ち recruitment が或る現れ方をした場合，stock はどのような時間的経過をたどつてどのような平衡状態に近づこうとするかを調べた。

2. 基　　本　　式

物理現象に於ては，電流・力・エントロピーのように物質の量によつて変り得る量（extensive）と電圧・速度・温度のように物理的系の状態を表わす量（intensive）とがあつて，これ等の二つの量を力学的微分方程式でつなぐ。資源特性についても，これと類似的に考えて，stock を extensive な量，recruitment を intensive な量として，recruitment が原因となつて stock が結果するものとみなして次の力学的な関係式を得る。

$$\frac{ds}{dt}+\alpha s=r \quad \cdots\cdots(1)$$

$$\frac{dc}{dt}=\alpha_f s \quad \cdots\cdots(2)$$

但し

s ：資源の大きさ（尾数）：magnitude of stock (number of individuals)
r ：新加入資源量，recruitment
α ：瞬時死亡率 ：instantaneous mortality rate
α_n：自然死亡率 ：instantaneous mortality rate from natural causes
α_f：漁獲死亡率 ：instantaneous mortality rate from fishing
c ：全漁獲量 ：total catch
t ：時間 ：time

即ち stock の増え具合 $\frac{ds}{dt}$ は r から死亡数 αs を引いたものである。ここで $r(t)$，$\alpha(t)$ を知れば $s(t)$ は解ける。この微分方程式が一つの system をあたえる。そして system が決れば解を決定するものは (1) 式では α，(2) 式では α_f でありこれらを population parameter と呼ぶ。

力学的類推でこの微分方程式について考えてみよう。第1図の如き電気的模型でこの関係を示すならば，インダクタンス L と抵抗 R を直列に結んだ系で，その両端に駆動電圧 e をかけた時にそれに対する応答として流れる電圧を i とすれば

$$L\frac{di}{dt}+Ri-e \quad \cdots\cdots(3)$$

となり (1) 式と同じ関係を得る。i と e は夫々 s と r に対応する。そこで我々は (1) 式を解く代りに，第1図の電気系によつて，r の時間的変化と同じような形の時間的変化を e に与えた場合の i を測定すれ

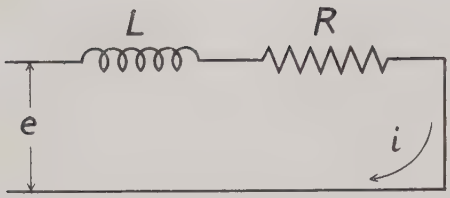


Fig. 1. Electric system constructed by inductance L and resistance R. Excitation voltage e and current i correspond to recruits r and stock s.

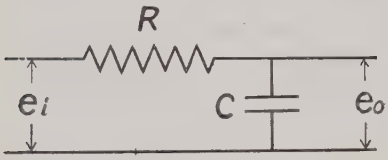


Fig. 2. Electric system constructed by resistance R and capacity C. Input voltage e_i and output voltage e_o correspond to r and s respectively.

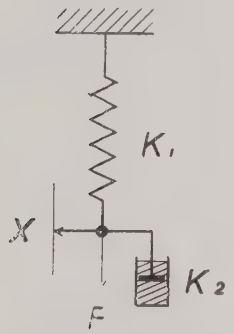
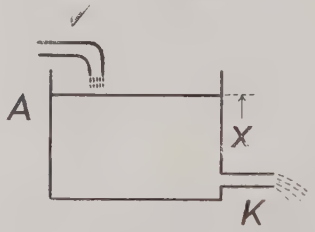


Fig. 3. Mechanic system constructed by spring and dash pot. Displacement x and external force F correspond to s and r.



Fgi. 4. Hydraulic surface system constructed by inflow v and outflow. Head of surface x and inflow v corresponed to s and r.

ば s を求めることが出来る。

又第2図の如き抵抗 R と容量 C の電気系に於て，入力電圧 e_i を与えた時の応答としての出力電圧 e_o は

$$CR\frac{de_o}{dt}+e_o=e_i \quad \cdots\cdots\cdots(4)$$

となりやはり（1）式と同じ形になる。ここでは $e_i \to r$, $e_o \to s$ と対応する。

尚，電気系に於ては信号が一方的に伝わる為に出力 e_o は充分にインピーダンスの高い後続要素（測定器）に加えられる必要がある。又真空管回路では，グリッド電圧とプレート電流との関係も同じ式が成立つ。

第3図の機械系では，バネの弾性及びダッシュポットの抵抗の係数を夫々 k_2, k_1 とすれば変位 x と外力 F は

$$k_2\frac{dx}{dt}+k_1x=F \quad \cdots\cdots\cdots(5)$$

で結びつけられてやはり（1）と同じ式になる。

第4図の如き液面系に於て，容器の面積を A，単位時間の注入流量を v として，液面の高さを x とすれば，粘性液体の流出は x に比例するから

$$A\frac{dx}{dt}+kx=v \quad \cdots\cdots\cdots(6)$$

が成立ちやはり（1）と同じ式である。

以上のことで，r—s 関係を電気系，機械系，或は液面系で解けることが明かになつた。即ち水産資源用の1種のアナログ計算機が製作可能である。但し，機械系に於ては外力，バネの弾性係数，ダッシュポットの抵抗係数等を簡単に変えることが出来ないので電気系或は液面系の方が良いだろう。電気系の L, R, C，液面系の v, k は夫々簡単に可変にすることが出来る。又，電気系では，後述する時定数が小さいので，この点に注意する必要があろう。

3. recruitment が衝撃的にあらわれる場合

瞬時死亡率 α を一定と仮定すれば(1)式は線型1次微分方程式になるから解はたやすく求められる。以下この仮定の場合の（1）式の二，三の特徴について記すことにする。先ず recruitment r が衝撃的に添加された時の stock s の変化を求める。即ち短時間内に漁業の対象となる魚群が現れた場合に stock は如何なる変動をするかの問題である。微分方程式は線型であるから尾数を省略して単位衝撃函数を δ 函数で表わし，$t=0$ にてそれが加えられたとすれば，（1）及び（2）式の解は次式になる。

$$r=\delta(t)$$

$$s=h(t)=\begin{cases}0 & (t<0)\\ e^{-\alpha t} & (t>0)\end{cases} \quad \cdots\cdots\cdots(7)$$

$$c=\frac{\alpha_f}{\alpha}(1-e^{-\alpha t})$$

尚，尾数で表わす場合には最初に与えられた尾数をこれらの式にかければよい。この注意は以下の数式すべてに共通である。r, s, c を図示すれば第5図になる。

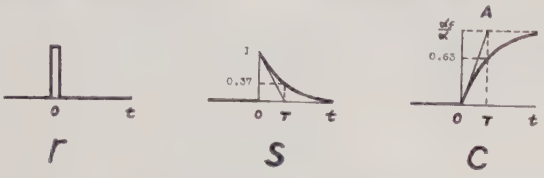


Fig. 5. Change of stock, s, and total catch, c, when aspect of recruitment, r, is impulsive.

$t=t_0$ で衝撃的に資源の添加がある場合には

$$r=\delta(t-t_0)$$
$$s=\begin{cases}0 & (t<t_0)\\ e^{-\alpha(t-t_0)} & (t>t_0)\end{cases}\quad\cdots(8)$$

Population parameter α の逆数を $T\left(=\frac{1}{\alpha}\right)$ とすれば，T は時間の dimension を持ち，s が最初の 37 % (e^{-1}) になるに要する時間である。c について言えば c_∞ の 63 % ($1-e^{-1}$) になる時間である。T を時定数と呼ぶ。T の大きい系では平衡状態に達するのに長時間を要し，T の小さい系では r の変化に対してかなり忠実に s の変化が追尾する。

(7) 式の函数 $h(t)$ を余効函数と呼ぶ。即ち $t=0$ で加えられた衝撃の t 時間後の影響を与える式であるからである。

力学的模型に於けるこのような現象は電気系では瞬間的に電圧 e 或は e_i をかけた場合の i 又は e_0 の変化として求め得る。機械系では，瞬間的に外力を加えた場合（即ち衝撃を加えた場合）の変位 x の変化であり，又液面系では短時間内に容器に液量を加えた場合の液面の変化である。第1図の電気系では時定数 T は L/R であり第2図の電気系では $T=CR$，機械系では $T=k_2/k_1$，液面系では $T=A/k$ である。

4. recruitment のあらわれ方が一般的な場合

次に r が任意の形で表わされる場合について考えてみる。一般に $r(t)$ は δ 函数を使って

$$r(t)=\int_{-\infty}^{\infty}r(t_0)\delta(t-t_0)dt_0 \qquad\cdots(9)$$

で表わされる。前節に於て，原因 δ の結果は余効函数 h であることがわかり，且つ (1) 式は linear な微分方程式であるから解は加え合せることが出来る。それで r が (9) 式の場合の s は $t-t_0=\tau$ と変数変換すれば (10) 式となる。

$$s(t)=\int_{-\infty}^{\infty}r(t_0)h(t-t_0)dt_0$$
$$=\int_{-0}^{\infty}r(t-\tau)e^{-\alpha\tau}d\tau \qquad\cdots(10)$$

即ち，t より τ 時間前の r に余効函数をかけたものを過去全部について総計したものである。τ は過去の時間を表わす。

力学的模型では r と同じ変化を入力電圧・外力・流入量に加えた場合の出力・変位・水位の変化を測定することにより解を求め得る。

5. recruitment が階段的にあらわれる場合

recruitment のなかつた状態から $t=0$ より以降は定常的に資源の添加があるようになつた場合には，前節の特定の場合として数学的には次のようにして解を求め得る。

$$r=\begin{cases}0 & t<0\\ 1 & t>0\end{cases}$$
$$s=\int_{-o}^{\infty}r(t-\tau)e^{-\alpha\tau}d\tau \qquad (t>0)$$
$$=\int_{o}^{t}e^{-\alpha\tau}d\tau=\frac{1}{\alpha}(1-e^{-\alpha t}) \qquad\cdots(11)$$
$$c=\frac{\alpha_f}{\alpha}t-\frac{\alpha_f}{\alpha^2}(1-e^{-\alpha t})$$

即ち s は余効函数の不定積分として求まる。第6図に r, s, c を示す。

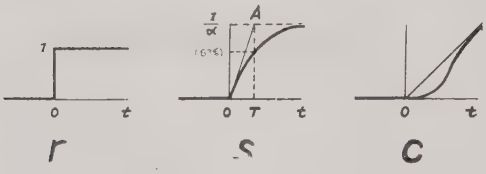


Fig. 6. Change of s and c when r is indicial.

力学的模型に於ては，電気系では電圧のかかっていない状態から急にある一定の電圧をかけつづけた場合の i 又は e_0 の変化である。液面系ではある時間より後は絶えず液を注入する場合である。

6. ある期間 recruitment が一定の値を保つ場合

ある一定の期間，絶えず一定の添加がある場合には r, s 及び c は次式で表わされる。

$$r=\begin{cases}0 & (t<0)\\ 1 & (0<t<t_1)\\ 0 & (t>t_1)\end{cases}$$

$0<t<t_1$ では

$$s_1=\int_{-0}^{t}h(\tau)d\tau=\int_{-0}^{t}e^{-\alpha\tau}d\tau=\frac{1}{\alpha}(1-e^{-\alpha t})$$

$$c_1=\frac{\alpha_f}{\alpha}t-\frac{\alpha_f}{\alpha^2}(1-e^{-\alpha t}) \qquad \cdots\cdots(12)$$

$t>t_1$ では

$$s_2=\int_{t-t_1}^{t}h(\tau)d\tau=\frac{e^{\alpha t_1}-1}{\alpha}e^{-\alpha t}$$

$$c_2=c_1(t_1)+\int_{t_1}^{t}\alpha_f s_2 dt=\frac{\alpha_f}{\alpha}t_1-\frac{\alpha_f}{\alpha^2}(e^{\alpha t_1}-1)e^{-\alpha t}$$

第7図にこの関係を図示する。

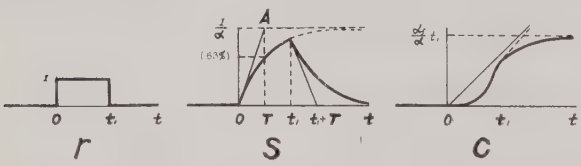


Fig. 7. Change of s and c when r is constant during interval $(0,\ t_1)$.

力学的模型ではある一定期間，一定電圧をかけるか或は液の流入量を一定期間一定にした場合である。

7. recruitment の変化が単一周期函数であらわされる場合

r が単一週期函数であるならば $r=\cos\omega t$ であるが，取扱の便宜上では複素ベクトルで表わすのが普通である。この場合には次のようになる。

$$\left.\begin{aligned}r&=e^{i\omega t}\\ s&=\frac{1}{i\omega+\alpha}e^{i\omega t}\\ c&=\frac{\alpha_f}{i\omega(i\omega+\alpha)}e^{i\omega t}\end{aligned}\right\}\qquad\cdots\cdots(13)$$

勿論，余効函数を用いて解いても Fourier 積分定理によって同じである。実函数を求めたい時には各々の実部をとればよい。ここで $\frac{1}{i\omega+\alpha}=A_s e^{i\theta_s}$ とおけば

$$\left.\begin{aligned}A_s&=\frac{1}{\sqrt{\alpha^2+\omega^2}}\\ \theta_s&=\tan^{-1}\frac{\omega}{\alpha}\end{aligned}\right\}\qquad\cdots\cdots(14)$$

である。A_s は r と s の振巾比を表わし θ_s は位相のおくれを表わす。時間的には $\frac{\theta_s}{\omega}$ おくれる。同じことを c については

$$A_c = \frac{\alpha_t}{\omega\sqrt{\alpha^2+\omega^2}} - \frac{\alpha_f}{\omega} A_s \qquad \cdots\cdots (15)$$

$$\theta_c = \tan^{-1}\left(-\frac{\alpha}{\omega}\right) = \theta_s + \frac{\pi}{2}$$

c の位相のおくれは s のそれより更に $\frac{1}{4}$ 週期だけおくれる。

電気的には e_f に交流電圧を加えればよい。但し電気的には電圧が負方にまでもよいが、資源の問題では recruitment の負とは漁游移動によつて漁場から消えていくと解するか，或は

$$r = a + be^{i\omega t} \qquad \cdots\cdots (16)$$

のような形にして常数 a を加えて r が負になるのを避けるかすればよい。(16) の解は勿論 (11) と (13) とより

$$s = \frac{a}{\alpha} + \frac{b}{i\omega+\alpha} e^{i\omega t}$$

$$c = \text{const.} + a\frac{\alpha_f}{\alpha} t + \frac{b}{i\omega(i\omega+\alpha)} e^{i\omega t} \qquad \cdots\cdots (17)$$

である。但し $e^{-\alpha t}$ の項は t が時定数 T よりかなり大きいとして省いてある。電気的にはこれは脈流の場合である。

8. recruitment が一般の週期函数の場合

r が週期 $P\left(=\frac{2\pi}{\omega}\right)$ の一般的函数である場合には，Fourier 級数により

$$r(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \phi(n) e^{in\omega t} \qquad \cdots\cdots (18)$$

但し $$\phi(n) = \frac{1}{P}\int_0^P r(t) e^{-in\omega t}\, dt$$

$\phi(n)$ は recruitment の周波数スペクトラムである。重ね合せの原理より s 及び c は次式で求め得る。

$$s = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\phi(n)}{in\omega+\alpha} e^{in\omega t}$$

$$c = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{\alpha_f \phi(n)}{in\omega(in\omega+\alpha)} e^{in\omega t} \qquad \cdots\cdots (19)$$

これは週期的に産卵する場合等にあてはめ得る。例えば週期 P で産卵し或は recruit が現れ，その時間的経過は6節のように矩形的でありその期間が P_1 である場合を考えよう。図示すれば第8図の r である。これの Fourier 級数による表示は (18) 式によつて計算され次式を得る。

$$r(t) = \frac{\phi(o)}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \phi(n) \cos\frac{2\pi n}{P} t \qquad \cdots\cdots (20)$$

但し $$\phi(n) = \frac{2\sin n\tau}{n\tau}\frac{P_1}{P}$$

故に stock $s(t)$ は (19) 式より

$$s(t) = \frac{1}{\alpha}\frac{\phi(o)}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha\phi(n)}{\alpha^2+n^2\omega^2} \cos\frac{2\pi n}{P} t + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n\omega\phi(n)}{\alpha^2+n^2\omega^2} \sin\frac{2\pi n}{P} t \qquad \cdots\cdots (21)$$

但し $$\omega = \frac{2\pi}{P}$$

$P=1$年, $P_1=0.2$ 年, $\alpha=0.5$ (故に $T=2$年，年間生残率 $\rho=e^{-0.5}=0.61$ である) として $s(t)$ を数値計算すれば第8図の s が得る。

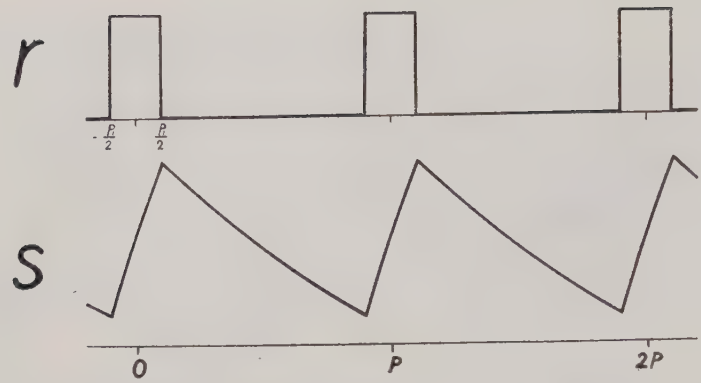


Fig. 8. Change of stock, s, when recruitment, r, is rectangularly periodical. Fourier representations are shown in eqns. (20) and (21).

以上の計算はかなり複雑であるが，もしも analog 計算機があれば極めて簡単にこれ等の計算結果を求めることが出来る。例えば液面系に於て，流入量 v を r の変化に合致する如く週期的に変えた場合の液面 x の変化を記録用紙に何らかの方法で自記することにより s を求めることが出来る。しかも流出量をも記録するようにすれば全漁獲量 c の変化も同時に得ることが出来る。

9. recruitment が不規則な函数の場合

r が一般に不規則な函数であるならば，第4節の取扱でもよいが Fourier 積分を利用すれば次のようにして解を求めることが出来る。

$$r(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Phi(\omega)\,e^{i\omega t}d\omega$$

但し

$$\Phi(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}r(t)e^{-i\omega t}dt \qquad \cdots\cdots(22)$$

故に s 及び c は

$$s=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\Phi(\omega)}{i\omega+\alpha}e^{i\omega t}d\omega$$

$$c=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha_1\Phi(\omega)}{i\omega(i\omega+\alpha)}e^{i\omega t}d\omega \qquad \cdots\cdots(23)$$

$\Phi(\omega)$ は recruitment の連続スペクトラムである。

10. α が時間的に変化する場合

α が時間の函数である場合には，断片的に線型のものについては，各々を解いて時間的につなぎ合せればよい。しかし電気的な模型がわかつているならば R 或は C を可変的にして $\alpha(t)$ に合うように R と C を変えて，その場合の e_i に対する e_o を測定すれば解が求まる。即ち analog-computer を作り得る。液面系についても同じことであり，単位時間当りの注入量 v，容器の面積 A 及び粘性による流出係数 k を適当に可変にすればよい。

11. 実例—I：1951 年における舞坂のしらす漁業

1951 年5月及び6月の舞坂におけるしらす漁獲量及び漁船数を第1表に示す。

これによれば5月 10 日非常に多く獲れ，それ以後一方的に減少している。これを第3節に於ける衝撃的に recruitment が現れた場合と見做す。これは，この期間の体長組成及びその変化が規則的であることからも妥当と考えられる[4]。この漁獲量は，単位時間に獲れた量であるから (2) 式であらわされている筈である。そこでこの漁獲量が資源 s に比例しているとして α を求めることが出来る。しかし，漁獲努力（操業漁船数）が異つているから，単位努力当りの漁獲量が s に比例することも考えられる。

α を求めるには，次のような方法がある。

Table 1. Catch, number of vessels and catch per unit vessel at Maisaka, May 10 to June 23 in 1951.

Date		Catch (Number of individuals)	Number of vessels	Catch/unit vessel
1951 May	10	13.72×10^8	121	11.04×10^6
	15	6.97	110	6.34
	21	3.72	126	2.96
June	4	2.23	122	1.83
	13	1.14	132	0.862
	23	0.405	71	0.571

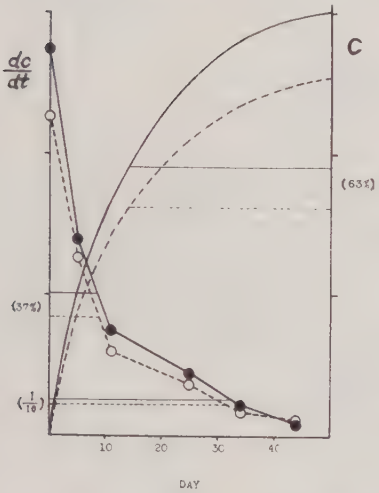


Fig. 9. Changes of $\frac{dc}{dt}$ $(=\alpha s)$ and c obtained by integration of $\frac{dc}{dt}$.

Closed circles : $\frac{dc}{dt}$ is proportional to day-by-day catch.

Open circles : $\frac{dc}{dt}$ is proportional to catch per unit vessel.

a) 相対資源量が $\frac{1}{e}=0.37$ になるまでの時間が T である。第9図より T を求めれば $\alpha=\frac{1}{T}$ によつて α が計算される。

b) 相対資源量が $\frac{1}{10}$ になるまでの時間を t とすれば $\alpha=\frac{2.30}{t}$ によつて α が計算される。

c) $\frac{dc}{dt}$ 曲線を積分して第9図の c 一曲線を求め $t\to\infty$ の時の c の収斂値 c_∞ を推測して，c が c_∞ の 63% になるまでの時間が T であるから $\alpha=\frac{1}{T}$ によつて求まる。

d) 第 10 図のように相対資源量 $s=\frac{dc}{dt}$ を対数でプロットすれば直線になる。一次回帰係数 b を求めれば，

$$\alpha=\frac{-b}{\log_{10}e}=\frac{-b}{0.4343}$$

である。

但し b としては，t の $\log s$ に対する回帰 b_1 と $\log s$ の t に対する回帰 b_2 とは一般に一致しないので，この場合には相関図の軸をとるのがよいかもしれない。即ち

$$\tan 2\theta=\frac{2}{\frac{1}{b_1}-b_2}$$

$$0<\theta<\frac{\pi}{2}$$

とすれば $b=-\cot\theta$ である。

e.) $\log s-t$ 図に於て資源量が $\frac{1}{10}$ になる時間（即ち対数ではその差が1になる時間）を t とすれば

$$\alpha=\frac{1}{T}=\frac{2.30}{t}$$

になつて α を求めることが出来る。次表にこれ等の方法によつて得られた結果を示す。

尚，測定或は観測時間が一定ならば定差方程式による方法もある。

資源の変化が完全に (7) 式ならば，得られた推定値 T 又は α はいづれの方法によつても同じであろうが，観測・測定には誤差

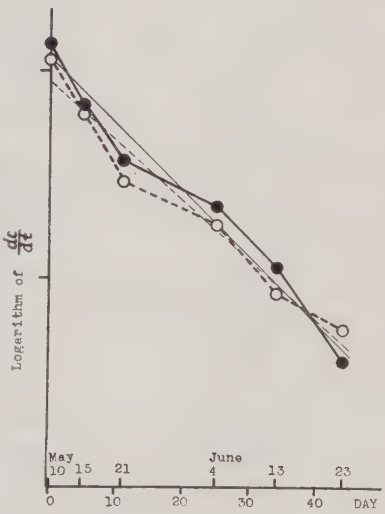


Fig. 10. Changes of logarithm of $\frac{dc}{dt}$ at Maisaka in 1951. Legend for circles as Fig. 9.

Fine solid line : linear regression of catch curve.

Fine dotted line : linear regression of catch-per-unit-vessel curve.

Table. 2. Estimated values of time constant T and total instantaneaus mcrtality rate α.

Method \ Parameter \ dc/dt		Catch		Catch per unit vessel	
		T (day)	α	T (day)	α
(a)		8.3	0.1210	9.0	0.1110
(b)		14.1	0.0710	13.8	0.0730
(c)		15.2	0.0660	15.6	0.0640
(d)	b_1	13.9	0.0720	15.4	0.0650
	b_2	13.5	0.0740	14.9	0.0670
	b	13.7	0.0730	15.2	0.0660
(e)		14.4	0.0695	13.5	0.0741

Method (a) : estimating from time interval when stock is reduced to 37 %.
Method (b) : estimating from time interval when stock is reduced to 1/10.
Method (c) : estimating from integral curve of dc/dt.
Method (d) : estimating from linear regression of log dc/dt.
Method (e) : estimating from time interval when logarithm of stock is reduced to a decade.

及び変動は免がれることは出来ないので推定方法によつて異る値を得る。方法 a) は最初の 2, 3 の測定値できまりそれ以後の値は計算の中に入つてこないので不適当であろう。だから第2表からは舞坂のしなすの T 又は α は約 15 日又は 0.67 と近似的に考えてよいだろう。このような parameter の値の時, recruitment が週期的に加わつた場合の位相のおくれは (14) 式より求まる。今 recruitment のあらわれる週期を P とすれば

$$\text{時間のおくれ} = \frac{\theta_s}{\omega} = \frac{P}{2\pi}\tan^{-1}\left(2\pi\frac{T}{P}\right)$$

例えば $P=15$ 日及び 30 日ならば時間的おくれは 3.4 日及び 6.0 日である。

12. 実例 -II : 1952 年に於ける舞坂のしらす漁業

1952 年 4 月から 6 月にかけての舞坂に於けるしらす漁獲量及び漁船数は第3表の通りである。

Table 3. Catch, number of vessels and catch per unit vessel at Maisaka, April 28 to June 9 in 1952.

Date			Catch (Number of individuals)	Number of vessels	Catch/unit vessel
1952	April	28	50.8×10^6	90	56.3×10^4
	May	6	310.0	136	229.0
		12	534.0	112	476.8
		19	296.7	107	277.2
		29	90.0	69	130.4
	June	3	18.9	56	33.8
		9	9.88	26	38.0
Population parameter		T	6.6		9.6
		α	0.152		0.105

これについて第5節の取扱をする。即ちある一定の期間 (4月 28 日より6月 12 日まで) 絶えず stock へ一定の添加量がある場合である。stock の変化等は (12) 式になる。第 11 図に於て太い実線は漁獲量、点線は単位漁船当りの漁獲量を示す。前節と同じく α 及び T を求めると 0.152 及び 0.105、6.6 日及び 9.6 日となる。この回帰関係は細い実線及び点線で示してある。かくして求められた α によつて recruit-

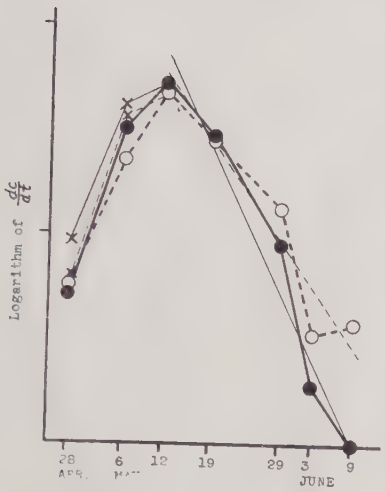


Fig. 11. Changes of $\log_e$arithm of $\frac{dc}{dt}$ at Maisaka in 1952. Legend as in Figs. 9 and 10.

ment が加わつてくる期間の漁獲量の変化を推測すると×印を結ぶ線となる。一致の程度があまりよいとは云えないが，かなり測定誤差の大きい資料よりの推測であるから致し方がないだろう。

13. 実例—III：1953 年に於ける舞坂のしらす漁業

第4表は 1953 年4月から7月にかけての舞坂のしらす漁業であるが，前年と同じく4月 20 日より5月 15 日までの間が一定の添加量があつた場合と考えられる。前節と全く同じ解析的方法によつて α 及び T を求めると $\frac{dc}{dt}$ よりは 0.086 及び 11.6 日を，単位漁船当りの漁獲量の変化よりは 0.074 及び 13.4 日を得る。第 12 図にこれ等の関係を示す。

これ等の値より添加期間の漁獲量の変化を推測したのが第 12 図の×印であるが，一致の程度はあまりよくない。魚群の現れ方が一定とした仮定があまり適切でなかつた故であろう。添加がなくなつてからの後の $\frac{dc}{dt}$ の変化は添加期間の魚群の現れ方の如何には影響されないから α 及び T の推定値にはそれ程大きな誤差はない。

Table 4. Catch, number of vessels and catch per unit vessel at Maisaka, April 20 to July 10 in 1953.

Date		Catch (Number of individuals)	Number of vessels	Catch/unit vessel
1953 April	20	$22.4^{\times 10^6}$	90	$24.9^{\times 10^4}$
May	1	99.4	72	138.0
	4	117.0	71	165.0
	15	592.0	121	489.0
	19	451.0	95	475.0
	25	208.0	125	166.0
June	13	56.7	70	81.0
	20	29.5	69	42.8
	23	8.0	48	16.7
	27	20.9	59	35.4
July	10	6.8	90	7.5
Population parameter	T	11.6		13.4
	α	0.068		0.074

14. 実例—IV：1954 年における舞坂のしらす漁業

1954 年では，その漁獲量 $\left(\frac{dc}{dt}\right)$ の変化は第5表及び第 13 図に示すように週期的である。第 13 図の点線はやはり単位漁船当りの漁獲量を $\frac{dc}{dt}$ と考えた場合である。基本週期は約1月であるが，第7節の単一週期ではなく，第8節の一般週期性である。即ち基本週期のみでなくいくつかの倍振動が含まれている。それにしても約1ケ月の基本週期の成分が支配的であるから，これについて考えてみると，recruitment と stock との間の位相の時間的おくれは (14) 式で求めることが出来るが約5日であろう。即ち recruitment の極大があらわれてから5日後に漁獲は極大と云うことになる。

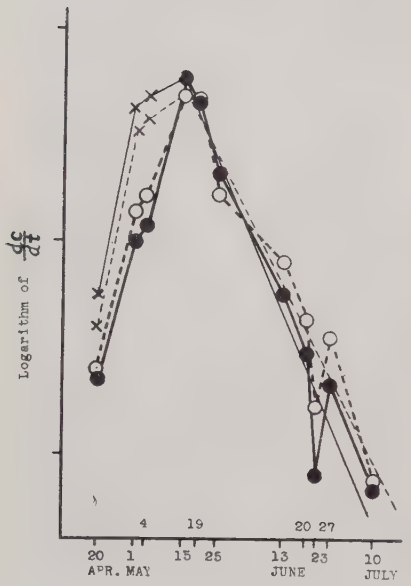


Fig. 12. Changes of logarithm of $\frac{dc}{dt}$ at Maisaka in 1953. Legend as in Figs. 9 and 10.

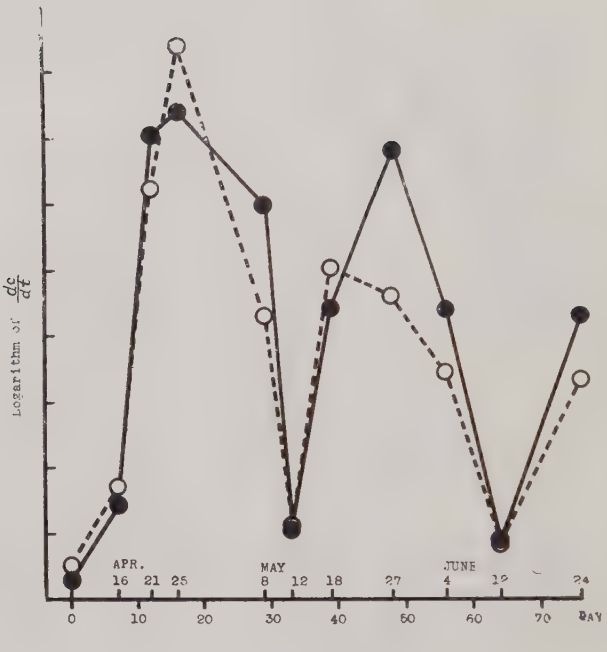


Fig. 13. Change of $\frac{dc}{dt}$ at Maisaka in 1954. Legend as in Figs. 9 and 10.

Table 5. Catch, Number of vessels and catch per unit vessels at Maisaka, April 9 to June 24 in 1954.

Date			Catch (Number of individuals)	Number of vessels	Catch/unit vessel
1954	April	9	29.1×10^6	56	0.52×10^6
		16	143.7	84	1.71
		21	702.7	113	6.22
		25	737.7	88	8.38
	May	8	596.7	139	4.29
		12	105.1	95	1.12
		18	440.7	88	5.01
		27	678.5	148	4.58
	June	4	438.0	128	3.42
		12	89.4	109	0.82
		24	426.3	129	3.30

15. むすび

水産学或は一般に生物学と物理学・数学との関係には3通りの結びつきが考えられる。第一には，生体物質を分子のレベルで物性論的に調べることである。蛋白質の分子構造とか餌料物質から生体の成長との分子論的結合法則とかの研究である。次には、物理的要因による生体の変化の研究である。例えば魚体の弾性とか，圧力や熱を加えた時どのように変化するか、或は放射能の影響は如何とかの問題である。海況と漁況の関係等はこの部類に入るだろう。第3には、生物現象を説明するのに物理的・数学的手法による取扱である。以上の3通りの関係は勿論独立ではなく，お互に結びつき合うことによつて，feedback によつて情報を

得て動作する自動制御と生物現象との類似から Cybernetics の考え方に発展するものである。この報告とか生物統計は勿論第3の立場によるものである。尚、資源力学と云う概念は、唯単に時間の微分 $\frac{d}{dt}$ を式中に含む場合に用いられているようであるが、recruitment と stock の時間的変化が system として把握されて始めて物理学的類似の意味で力学的と云えると考えたい。

さて資源の時間的変動を扱う場合，static な平衡状態の時間的変化については logistic equation を基本とする研究が古来からあり，又 Ricker は reproduction curve によつて stock と recruit の関係を結びつけて資源の平衡状態を論じている。前者に於ては recruit と stock の区別なく資源全体としての静的性質(量)を扱つたものであり，後者に於ては recruit と stock を一応分離しているが，種々の reproduction curue による資源の平衡状態を論じたものである。この報告に於ては，recruit と stock を完全に分離して，recruit がある現れ方をした場合 stock には如何なる時間的変化が対応して平衡状態になるかを物理的系を例にひきながら力学的に取扱つたものである。基本になる式 (1) 及び (2) が system として決れば，それ以後の処理は全く数学的である。更に system の population parameter が決ればその資源の特性は明となる。そして物理的諸量との適当な対応によつて資源の変動の様相を物理的系(電気的，機械的，液面，電子的)によつて求めることが出来る。即ち stock の大きさは電流，出力，変位，液面，プレート電流等に対応して，recruit は電圧，入力，流入量，グリッド電圧等に対応する。これ等を利用することにより水産資源用のアナログ計算機を作ることが可能であろう。

資源問題の数理的取扱の場合に起りがちなことであるが，実例を見出すのが困難なことがある。幸い，舞坂のしらす漁業について比較的精しい資料があるので，それを利用して実際の計算例を二，三示した。そして Population parameter を求めてみた。1951 年より 1954 年までの α（瞬時死亡率）を計算したが，毎年同じ値ではない。又 recruit のあらわれ方も一様ではない。α には漁獲による死亡，自然死亡及び回游逸散も含まれているが，漁獲努力に対して有意な差が得られなかつたので，これ等の要因を分離することが出来なかつた。故に漁獲努力による漁獲率の変化或は1漁船当りの持つている瞬時死亡率についても論及することは出来なかつたのは残念である。この宿命的困難性についても続報で取上げる。

上述の例では時定数 $T\left(=\frac{1}{\alpha}\right)$ の小さいものを取扱つた。即ち life history に比して短時間の変化についての実例であつたが，長年月にわたり，週期的に recruit があらわれる場合の資源変動について考えることが資源問題については最も重要で且つ意味がある。それには recruit と stock を結びつける関係式が必要になつてくる。この問題については第2報に於て，原因 (recruit) によつて起された結果 (stock) が再び recruit に feedback してくると考えて論じたい。又いくつかの魚種が混在している場合についても力学的には多端子問題としての解明を試みたい。

この研究を行うにあたり，数値計算及び図表作成の労をわずらわせた嶺山美和子氏に対し深く感謝の意を表する。尚，栗田晋氏及び Dr. S. T. Holt による本報告の御校閲に対しても謝意を捧げる。

文　献

1) DeLury, D.B. : "On the Estimation of Biological Populations", *Biometrics*, **3**, 145～167 (1947).

2) Schaefer, M.B. : "Some aspects of the dynamics of population important to the management of the commercial marine fisheries", *Bull. Inter-Amer. Tropical Tuna Comm.*, **1**, 27～56 (1954).

3) Ricker, W.E. : "Stock and recruitment", *J. Fish. Res. Bd. Canada*, **11**, 559～623 (1954).

4) 田中昌一 : "伊勢湾・遠州灘方面で水揚されるカタクチイワシの体長組成—I", 東海区水産研究所報告, **9**, (1955).

標識放流によるクジラ資源量の推定

田　中　昌　一
（東海区水産研究所）

日本水産学会誌
第二十二巻　第六号　別刷
昭和三十一年十月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 22, No. 6, October, 1956

標識放流によるクジラ資源量の推定

田 中 昌 一
(東海区水産研究所)

Estimation of Whale Population on the Basis of Tagging Experiments

Syoiti TANAKA*

Maximum likelihood estimates of biological populations have been obtained on the basis of sequential tagging experiments without replacement. At the time just before the t-th sample ($t=1, 2, \cdots, T$) is taken, the size of a population may be represented by N_{t-1} and the number of tagged individuals by A_{t-1}. Let us assume x_t tagged individuals are found in t-th sample of size n_t drawn at random from this population. Then, m_t individuals are taken out from the population again, tagged and released regardless whether or not they have been tagged before. If y_t among m_t has already been tagged, an actual increase in tagged individuals during the t-th experiment is $m_t-y_t-x_t$.

Under usual circumstances it could be assumed that $N_{t-1} \gg n_t$ and $N_{t-1} \gg A_{t-1}$; hence x_t is expected to follow Poisson distribution with mean of $n_t A_{t-1}/N_{t-1}$, and y_t is negligibly small. From these models the maximum likelihood estimates have been derived by using the successive approximations as DEL URY did (formulae 1–6). Approximate coefficient of variation of estimated $1/N_0$ or $F=\Sigma n_t/N_0$ is given by the reciprocal of square root of the total number recaptured (formulae 11 and 12).

If A_{t-1} is not too small in contrast with N_{t-1}, the binomial distribution is more suitable than Poisson distribution to be used as a basic mathematical model. The estimates are obtained in the same procedure as before (formulae 7 and 8).

When data drawn from a constructed binomial population were analysed by using A_t and A_t' for both models of binomial and Poisson populations, it has been found that the effect of the difference of population models is small enough, and that the effect of neglecting y_t is not serious, though the results based on correct A_t are always smaller than on approximate A_t' (Tables 1 and 2).

For another example, the methods are applied to the data obtained from the marking experiments of fin whale which were carried out in the 1954 and 1955 seasons in one of three major whaling grounds of the northern North Pacific, located north of Aleutian Islands and east of 180° meridian. On the basis of biological surveys and tagging experiments it has been believed so far that there are a few different populations, each frequenting to one of these whaling grounds where they would stay for a considerable length of the season every year. This fact makes the situation simple for the statistical estimation by marking experiments. The data and results of calculations are shown in Tables 3–6. In addition, catch-effort records (Table 7) are analysed by DELURY's method to compare them with the results of the marking experiments. Although these estimates have only a little reliability, it might be safely said that the size of the fin whale population in the region under study is 5,000–50,000.

I. はしがき

標識試験 (tagging experiment) は，生物集団の量を推定するための有力な方法として広く用いられ，又これに関する統計的方法も多くの著者によつて発表されている[7]。しかし水産資源については，その歴史が古いにもかゝわらず，湖水等の小さな水域の場合をのぞいて，資源量推定のためにはほとんど実用化されてい

1956 年 7 月 6 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 241 号
* Tokai Regional Fisheries Research Laboratory.

ない。ところで，水産資源の場合に他の生物集団と最も異なっている点といえば，対象が水中の生物であること，及び再捕が実際の漁業によって行われることであろう。そのために，標識放流にともなう死亡率の変化，生物集団に対する漁業の圧力の不均質さ，再捕記録の不完全さは，さけがたいことである。そしてその程度が大きく，又見積ることが困難だとすれば，標識放流による資源量の推定はほとんど不可能ということになる。

一口に水産資源といっても，たとえばクジラ等では上に述べたような一般的制約の条件はかなり緩和されていると考えられるので，ある程度の期待をかけることはできよう。しかしその場合でも，漁業が行われるということは，たえず資源が減少しているということであって，従来の資源量を一定としての統計的推定の立場，たとえば SCHNABEL の例[6] と大きならがいがある。そのために，著者はこの点を考慮して推定式を導き，それによってクジラの資源量の計算を試みた。ここで特につけ加えたいことは，たとえ推定式が精密な数学的方法で導かれたとしても，いろいろの不確かな仮定や，制約条件が存在するかぎり，標識放流試験にはおのずから限度があるということである。

本報告を発表するにあたり，クジラに関する資料を提供していただいた，水産庁調査研究部の川上武彦技官に感謝の意を表する。

Ⅱ. 推　定　式

漁期の初めの資源量（尾数）を N_0 とし，そのうち A_0 が標識をつけているものとする。漁期を 1, 2, ……, T と T の区間にわけて考え，各回の漁獲尾数を n_t，その中での標識をもったものの数を x_t とあらわす。又，各回の漁獲のおわった後で，m_t 尾に新たに標識をつける*。このようにすると，t 回目の試験直前の資源量は

$$N_{t-1}=N_0-\sum_{j=1}^{t-1} n_j$$

又 N_{t-1} 中での標識をつけたものの数は

$$A_{t-1}=A_0+\sum_{j=1}^{t-1}(m_j-x_j)$$

となる。

N_{t-1} が n_t, A_{t-1} にくらべて非常に大きく，又捕獲が random に行われているものと仮定すると，x_t の分布はだいたい Poisson 分布となるので，再捕記録 x_1, x_2, ……, x_T が得られた時の尤度函数は

$$e^L=\prod_{t=1}^{T}\exp\left\{-\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}}\right\}\frac{\left(\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}}\right)^{x_t}}{x_t!} \qquad (1)$$

となる。$\partial L/\partial N_0=0$ とおくと

$$\sum_{t=1}^{T}\left\{\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}^2}-x_t\frac{\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}^2}}{\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}}}\right\}=0$$

これから

$$\sum_{t=1}^{T}\frac{n_tA_{t-1}}{N_{t-1}^2}=\sum_{t=1}^{T}\frac{x_t}{N_{t-1}} \qquad (2)$$

を得る。この式を解いて N_0 を求めれば，それが N_0 の最尤解である。しかし，そのまゝ解くことは困難なので，DELURY[2] のように逐次近似法を利用する。(2)式を多少かきかえると

$$N_0=\Sigma n_tA_{t-1}\left(\frac{N_0}{N_{t-1}}\right)^2\Big/\Sigma x_t\left(\frac{N_0}{N_{t-1}}\right)$$

$W_t=N_0/N_{t-1}$ とおくと

$$N_0=\Sigma n_tA_{t-1}W_t^2/\Sigma x_tW_t \qquad (3)$$

---

* この場合，m_t 中にはすでに標識をもつているものが含まれていることもある。これを無視すると，その分だけすでに標識した数を実際より大きく見積らせる結果となる。しかし，普通に行われる状況のもとでは，これを 0 とおいても大きな間違はない。（Ⅲ参照のこと）。

となるが，ここで W_t は仮定により1に近い値であるから，第1近似として $W_t^{(1)}=1$ とおくと

$$N_0^{(1)}=\Sigma n_t A_{t-1}/\Sigma x_t \qquad (4)$$

となる。$N_0^{(1)}$ は N_0 に近い値になつているであろう。この $N_0^{(1)}$ を W_t に代入すると $W_t^{(2)}$ が得られ，さらに $N_0^{(2)}$ が得られる。このように

$$N_0^{(i+1)}=\Sigma n_t A_{t-1}(W_t^{(i+1)})^2/\Sigma x_t W_t^{(i+1)} \qquad (5)$$

$$W_t^{(i+1)}=N_0^{(i)}/N_{t-1}^{(i)} \qquad (6)$$

として $N_0^{(i)}=N_0^{(i+1)}$ となるまで計算を続ければ，その時の $N_0^{(i)}$ は(2)式の解であり，N_0 の最尤推定値である。

もし，A_{t-1} が N_{t-1} に比較してかなり大きい時は，Poisson 分布よりも二項分布の方がより適当であろう。その時の(3)式に対応する式は

$$N_0=\Sigma(n_t-x_t)A_{t-1}\frac{N_0^2}{N_{t-1}(N_{t-1}-A_{t-1})}\Big/\Sigma x_t\frac{N_0}{N_{t-1}} \qquad (7)$$

となり，第1近似は

$$N_0^{(1)}=\Sigma(n_t-x_t)A_{t-1}/\Sigma x_t \qquad (8)$$

である。

N_0 の最尤解の精度を計算することは困難であるが，近似値を求めることはできる。しかしその際，N_0 のかわりに漁獲率 $F=\Sigma n_t/N_0$ として考えた方が簡単である。

(3)式で両辺の逆数をとると

$$\frac{1}{N_0}=\frac{\Sigma x_t W_t}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}$$

となる。ここで W_t は勿論確率変数であるが，F が1より非常に小さい時には，N_0 の誤差によつておこる W_t の誤差は，x_t の変動にくらべて充分小さいので，W_t を確定数と考えても大きなあやまりはないであろう。このようにすると，推定値の期待値や分散は容易に求められ，期待値については

$$E\frac{\Sigma x_t W_t}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}=\frac{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2/N_0}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}=\frac{1}{N_0} \qquad (9)$$

となるので，不偏推定値であることがわかり，又分散は

$$V\frac{\Sigma x_t W_t}{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2}=\frac{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^3/N_0}{(\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2)^2} \qquad (10)$$

変動係数で示せば

$$\varepsilon^2=\frac{V(1/N_0)}{(E1/N_0)^2}=\frac{\Sigma n_t A_{t-1}W_t^3}{\Sigma x_t W_t\cdot\Sigma n_t A_{t-1}W_t^2} \qquad (11)$$

となる。W_t が1に近い時には

$$\varepsilon^2\fallingdotseq 1/\Sigma x_t \qquad (12)$$

となる。したがつて，だいたいの見当としては，再捕総数の逆数の平方根としてあらわすことができる。たとえば，再捕総数が 10 尾程度であれば，ε は 1/3 見当であるが，もし 100 尾も再捕された時には 10 % の変動係数で推定できることになる。

ε の値が得られたならば，$F(1\pm 2\varepsilon)$ として，だいたいの F の 95 % の信頼限界が得られる。

Poisson 分布の仮定からでて来た(4)，(5)，(6)式は，N_{t-1} に対して A_{t-1} がかなり大きな時にもそのまゝ用いてさしつかえない。この場合には，実際の分散は(10)式で得られる値より小さくなつている。又計算を行うにも，(5)，(6)式の方が(7)式よりも簡単であり，さらに，第1近似でのかたよりは，(8)式より(4)式の方が小さい。(Ⅲ参照のこと)

Ⅲ. モデル実験

Table 1 は二項分布を仮定して乱数表をつかつて行なつたモデル的実験の結果である。

この表中，y_t とは，標識のために抽出した m_t 尾の中ですでに標識をつけていたものの数で，実際には観測されずに二重標識となるものである。したがつて，正しい A_t はわからず，A_t' のみが既知の数値となる。

Table 1. Data drawn from a constructed binomial population. A_t is real number of marked individuals and can not be observed unless y_t always is zero. However, in the study dealing with data from actual experiments approximate value A_t' has to be substituted for it neglecting y_t. For the explanations of other notations see synopsis.

t	n_t	x_t	m_t	y_t	N_t	A_t	A_t'
0					10000	100	100
1	100	1	50	2	9900	147	149
2	100	2	50	2	9800	193	197
3	100	3	50	3	9700	237	244
4	100	2	50	1	9600	284	292
5	100	2	50	0	9500	332	340
6	100	4	50	1	9400	377	386
7	100	6	50	4	9300	417	430
8	100	6	50	2	9200	459	474
9	100	4	50	0	9100	505	520
10	100	3	50	5	9000	547	567

Table 2. Successive approximations and the results from the data of Table 1. Four estimates consist with each other. However, the effect of neglecting y_t is larger than that of the difference of population model

N_0	As a binomial population		As a Poisson population	
	Using A_t	Using A_t'	Using A_t	Using A_t'
$N_0^{(1)}$	8898	9134	9245	9491
$N_0^{(2)}$	10005	10258	9906	10152
$N_0^{(3)}$	9865	10114	9858	10106
$N_0^{(4)}$	9881	10130	9861	10109
$N_0^{(5)}$	9879	10128	—	—
C.V. of estimated $1/N_0$			0.1745	0.1745
Approximation of C.V., $1/\sqrt{2x_t}$			0.1741	0.1741
95 % confidence interval			15147~7310	15528~7494

Table 1 の数値を用いて，いろいろな場合について計算した結果を Table 2 に示す。ここに用いた程度の条件のもとでは，計算法の差による推定値の差は問題とならない。

Ⅳ. 北洋のナガスクジラの資源について [3,4,5]

北洋のクジラ漁場は，千島，カムチャッカ南東沖の東径漁場，及び西径のアリューシャン列島をはさんだ北側と南側の三つに大別される。漁期は5月から9月頃までの夏を中心とした時期である。これ等の漁場におけるナガスクジラの洄游状況については，まだ充分にあきらかにされていないが，生物学的調査や標識試験の結果からみると，各漁場個有のポピュレーションがあり，比較的長い間漁場内にとどまっているようである。

西径漁場におけるナガスクジラの標識は 1954 年からはじめられた。標識方法は，捕鯨船とは別の標識専門の船が，漁場附近でクジラをみつけ次第標識モリを打込むという操作をとっている。

以上の点よりして，次の事を仮定する。

1) 漁期中漁場への出入はなく，又自然死亡も無視し得る。

2) 漁獲率，標識率は小さい。二重標識の問題は無視し得る。

3) 捕獲は random に行われている。

4) 2),3) の結果より Poisson 分布のモデルがよく適合する。

5) 標識発見率は，実際には1よりかなり小さいが，簡単のため1とみなす。

これ等の仮定のもとで，漁獲率，資源量を推定することができる。

以下において，北洋漁場中最も再捕数の多かつたアリューシャン北側の漁場について結果を示す。ここに用いたデータはすべて水産庁の川上技官より提供されたものである。

Table 3 は 1954 年におけるデータである。計算結果を Table 4 に示す。(11)式及び(12)式によつて計算した変動係数の値は一致している。

Table 3. Data from marking experiment for the fin whale, *Balaenoptera physalus* (L.) in the north of the Aleutian Islands in 1954

Period	n_t	x_t	m_{t-1}	A_{t-1}'
June 1～10			1	1
June 11～20				
June 21～30				
July 1～10	35	1	32	33
July 11～20	31		13	45
July 21～31				45
August 1～10	95		77	122
August 11～20			51	173
August 21～31	157	1	4	177
September 1～10	96	2	2	178
September 11～20	170	3	29	205
September 21～30				202
Total	584	7	209	

Table 4. Estimates for the fin whale population in the region in 1954

Item	Estimates
Size of population, N_0	13657
Rate of exploitation, F	0.0428
C.V. of F, ε	0.378
$1/\sqrt{\Sigma x_t}$	0.378
95 % confidence interval	
N_0	7784～55830
F	0.0751～0.0105

次に，1955 年について考える。データを Table 5 に示す。この年には，前年放流のもの 7 頭，同年放流のもの 2 頭を再捕している。前年同漁場で放流したもので，他漁場で捕獲されたものはない。ここでさらに次のことを仮定する。

6) 前年放流して再捕されなかつたもの全部が同じ漁場に洄游して来て，その間に死亡，逸散はない。

すると，A の値は Table 5 に示す通りになつて，前年同様な計算ができる。結果を Table 6 に示す。推定資源量は 1954 年の約 2 倍となつているが，推定値の誤差が大きいので，その差は有意でない*。しかし，仮定 6) をうたがう一つの根拠とはなるであろう。

ここでさらにナガスクジラの資源についての考察を続けよう。Table 7 は西径の北側漁場におけるナガスクジラの捕獲数，努力数，及び努力当捕獲量である。両年とも CPUE は 2 頭半程度であつて，1955 年に前年よりふえたという様子は全くない。もし，標識放流から推定した両年の数値が標本誤差を含まないものとす

* 厳密な検定はむつかしいが，次のような試算から見当をつけることができる。

$$S=\{(27572\times 0.333)^2+(13657\times 0.378)^2\}^{\frac{1}{2}}=10500$$

$$t=\frac{27572-13657}{10500}=\frac{13915}{10505}=1.33$$

この t の値は 2 にくらべてかなり低い。したがつて，二つの推定値の差を有意とみることはできない。

Table 5. Data from marking experiment for the fin whale in the north of the Aleutian Islands in 1955. All of marked individuals survived at the end of the previous season are assumed to return to the region in the season under study

Period	n_t	x_t	m_{t-1}	A_{t-1}'
June 21~30	2			202
July 1~10	240	1		202
July 11~20	215	2	2	203
July 21~31	260	1	3	204
August 1~10	59	2	1	204
August 11~20			3	205
August 21~31	99			205
September 1~10	127	2*	4	209
September 11~20	175	1	20	227
September 21~30				226
Total	1177	9	33	

* Recapture from tagged in 1955.

Table 6. Estimates for the fin whale population in the region in 1955. Estimated number of individuals is about twice as many as that in 1954. The difference between two estimates, though not significant, seems to disprove the assumption that all marked members would return to the region

Item	Estimates
Size of population, N_0	27572
Rate of exploitation, F	0.0427
C.V. of F, ε	0.333
$1/\sqrt{\Sigma x_t}$	0.333
95 % confidence interval	
N_0	16543~82550
F	0.0711~0.0143

Table 7. Catch-effort data of whaling in the north of the Aleutian Islands. Following the DELURY's method, it is estimated that N_0 is about 5,000 and the ratio of catch per unit effort against the population, k, about 0.0005

Period	1954			1955		
	Catch	Effort (catcher×day)	C.P.U.E.	Catch	Effort (catcher×day)	C.P.U.E.
June 1~10		10	0			
June 11~20						
June 21~30				2	4.5	0.4
July 1~10	35	10	3.5	240	72	3.3
July 11~20	31	10	3.1	215	90	2.4
July 21~31				260	99	2.6
August 1~10	95	25	3.8	59	18	3.3
August 11~20		5	0			
August 21~31	157	45	3.5	99	54	1.8
September 1~10	96	50	1.9	127	72	1.8
September 11~20	170	60	2.8	175	54	3.2
Total	584	215	2.7	1177	463.5	2.5

れば，推定値が2倍になつていることから，逆に，前年に再捕されなかつた標識クジラの約半分しか次の年には漁場に洄游しなかつたことになる*。もちろん，これは一つの推定にすぎないのであつて，強く主張すべきものではない。

Table 7 から CPUE と努力数をつかつて，DeLury[1),2)] にならつて資源量，漁獲率を計算すると，両年をこみにして CPUE と累積努力とでは，1隻1日当の漁獲率は $k=0.000507$，又資源量は $N_0=6100$，CPUE と累積漁獲量の式からでは，$k=0.000588$，$N_0=4813$ その 95 %信頼限界は 1771～＋∞（負の部分をのぞく）となつて，極めて広いものとなつている。両方の場合とも，回帰は5%水準で有意でない。（Appendix 参照のこと）

標識放流のデータから資源量を推定するには，標識発見率を補正しなければならないが，これを約8割とみると，1954 年では 6000～45000 頭，1955 年では 13000～66000 頭となる。努力量を用いた計算とも合せ考えて，5千頭から5万頭と考えると，大きなあやまりはないであろう。（Appendix 参照のこと）

V，総　　括

1) 漁業によつて資源が次第に減少する場合について，標識発見数から漁期初めの資源量を推定する最尤解を求めた。モデルとしては，Poisson 分布及び二項分布を用いた。

2) 模型的実験によつて数値例を示した。普通の条件のもとでは，モデルとしての分布の差，及び二重標識の影響は無視できる。

3) 北洋のナガスクジラの標識試験結果を用いて計算した。1954 年に標識したものがすべて翌年も同一漁場にもどつてくるものと仮定すると，1955 年の資源量は前年の約2倍となる。標識試験の結果の外に，漁獲量，努力量の資料も解析した。これ等の結果を綜合して，資源量は5千から5万頭の間であろうと考えられた。

文　　献

1) De Lury, D.B. : "On the estimation of biological populations", *Biometrics*, **3**, 145～167, (1947).

2) ———— : "On the planning of experiments for the estimation of fish populations", *J. Fish. Res. Board Canada*, **8**, 281-307 (1951).

3) 伊東英世・渡瀬節雄・秋岡正時 : 1954 年度に於ける三陸，北海道沖及び北洋に於ける鯨族標識調査報告，捕鯨船舶装備改善委員会，pp. 47～109, (1955).

4) 川上武彦 : *Ibid.*, pp. 111～130.

5) 日本捕鯨協会 : 北洋産鯨族資源の生物学的調査報告，(1956).

6) Schnabel, Z.E. : "Estimation of the total fish population of a lake", *Amer. Math. Monthly*, **45**, 348～352, (1938).

7) 吉原友吉 : "生物資源量の推定法"，日生態会誌，**4**, 177～182, 及び **5**, 37～41, (1955).

Appendix

De Lury[2)] は自然死亡及び漁場への出入がない時に，漁獲量と努力量の統計から資源量を推定する方法を発表している。その方法の概略は次のとおりである。

$C(t)$: CPUE
$E(t)$: t 期間の初めまでの累積努力量
$K(t)$: 〃　　〃 漁獲量
k : 単位努力当りの漁獲率
N_0 : 漁期初めの資源量

---

* 標識の脱落ということもあるらしい。

以上のようにすると

$$\log C(t)=\log kN_0-0.4343\,kE(t) \qquad (1)$$

及び

$$C(t)=kN_0-kK(t) \qquad (2)$$

という関係がなり立つ。これ等の式は $E(t)$ と $\log C(t)$，及び $K(t)$ と $C(t)$ の間に直線関係のあることを示しているので，最小自乗法によつて直線をあてはめると，k 及び N_0 が推定される。

実際のデータに直線をあてはめるのに，1954，1955 両年をこみにして一本の直線をあてはめた。たゞし，$E(t)$ 及び $K(t)$ は別々にもとめた。このようなことは，両年で N_0，k が変らない時は，全く正しいことである。

各点にはその期間の努力数に比例した重みをつけた。又(1)式を用いる時は，対数をとるために，さらに $(2.303\,C(t))^2$ をかけて重みを補正した。そのために，点の数が(2)の場合では 16 であるが，(1)の場合には $C(t)$ が 0 となつて重みが 0 となる点が 2 つあつたので，14 点となつた。

このようにして直線をあてはめてみたが，どちらの場合も回帰は全く有意とはならなかつた。推定値としては，(1)からは $k=0.000507$，$N_0=6100$，又(2)からは $k=0.000588$，$N_0=4813$，95 %の信頼限界は 1771 ～(＋∞，－∞)～－3186 と出た。ここで上限が負となつたのは，回帰が有意でないために ＋∞ を通りこして負となつたものである。もし負の値をゆるさないとすれば，下限は 1771 よりさらに小さくなる。

DeLury は標識試験と CPUE の解析とを組合せることを提案している。いろいろな誤差について考えてみると，標識試験では漁場への出入，自然死亡はすべて結果を大きめにかたよらせるようにはたらく。一方 CPUE の解析では，はいつてくるものがある時は結果を大きめにかたよらせるが，出ていくもののある時，自然死亡のある時は，ともに小さめにかたよらせる。その意味からいうと，CPUE の解析結果が標識試験の結果より小さく出たことはうなずけることである。正しい値はこれ等の中間にあると想像される。

マイワシ及びカタクチイワシの経年漁獲量の推算
——イワシ加工品生産高を利用して——

栗田　晋・田中千代子
（東海区水産研究所）

日本水産学会誌
第二十二巻　第六号　別刷
昭和三十一年十月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 22, No. 6, October, 1956

マイワシ及びカタクチイワシの経年漁獲量の推算
——イワシ加工品生産高を利用して——

栗田　晋・田中千代子
(東海区水産研究所)

Estimation of Annual Catches of Sardine and Anchovy in Japan, 1926-50
—Using the Amounts of Processed *Iwashi* Products—

Susumu KURITA and Chiyoko TANAKA

In the statistical yearbook compiled by Japanese Ministry of Agriculture and Forestry—called "Norin Tokei" for short— the annual catch of *iwashi* for the period of 1926 to 1950 are not broken down by species such as sardine, *Sardinops melanosticta* (T. & S.) and anchovy *Engraulis japonica* (HOUTTUYN). For the purpose of estimating the catch during the above period we assumed that a multiple regression equation (2) might represent the relation between the annual catches of anchovy (Y), *iwashi* (G), and the output of processed *iwashi* products (P_1, P_2, ……), statistics of which are available in "Norin Tokei". For the statistics of Y during the period under study we modified and made use of anchovy catch in "Norin Tokei" for the years of 1915 to 1925, and of data from investigations conducted by the Imperial Fisheries Experimental Station in 1932, 1949 and 1950 in collaboration with prefectural fisheries agencies (Table 3). The statistics of G, P_1, P_2, ……were obtained from "Norin Tokei" with no modification (Tables 2 & 3). Applying these statistics in equation (2), we estimated the value of the coefficient of partial regression for each item by method of least squares and then tested the significance of the coefficients.

The results of the present study have revealed that of all combinations one combining G (catch of *iwashi*) and P_1 (boiled-dried *iwashi*) and one for P_1 and P_2 (dried-salted *iwashi*) show the highest coefficient of correlation between observed catches of anchovy and the estimate with significant (5% level) coefficients of partial regression. The equations of regression (6) and (8) were introduced therefrom.

With help of equation (6) and $G=X+Y$, the annual catches of anchovy and sardine including round herring, *Etrumeus micropus* (T. & S.), were estimated for 1905–53 and the errors of the estimation were discussed from several points (Section VI and Table 4). Shown in Figures 1 and 2 are confidence intervals of the expected values of anchovy catch and comparison of estimated catches of sardine with observed catches of sardine and *iwashi*. In Table 5 the annual catches of sardine and anchovy were tabulated for 1915–50, as intended for the present research, in unit 1,000 metric tons, including observed catches which were modified by the authors as in Table 3, and estimated ones for years when not observed.

Coefficients of multiple correlation between estimated and observed catches are 0.998 for sardine and 0.89 for anchovy (Table 6). The estimated values for sardine in Table 5 may be as much reliable as "Norin Tokei", but those of anchovy are supposed to be useful only for tracing the annual trend of catch.

I. はしがき

イワシ類に関して，農林統計では，これをマイワシ *Sardinops melanosticta* (T. & S.)，カタクチイワシ *Engraulis japonica* (HOUTTUYN) (セグロイワシ，以下カタクチと略称する) 等の魚種別に分けた

1956 年 7 月 12 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 249 号

全国漁獲量が，大正 15 年より昭和 25 年までの 25 年間は調査されていないので，水産資源の研究その他に支障がある。例えば，昭和年代に入ってからのカタクチ漁獲量の全国的消長は，マイワシの大変動の陰にかくれて，概況すらもわからないし，また当時のマイワシ激減の模様は，イワシ類の総漁獲量によって見る外はなかったが，これがどの程度に確かであるか疑問である。この時期におけるイワシ類の魚種別漁獲量の推算を試みた所以である。

さいわい，農林統計は大正 15 年以前には長年にわたって魚種別になっていたし，その他の機関で魚種別に調べた年もその後にあるので，もし他の統計資料 -長年引続いて全国的に調査した-で，これらマイワシやカタクチの漁獲量と関係の深そうなものがあるならば，その間の関係を多重回帰式として求め，次にこの式を使って，他の年の魚種別漁獲量をそれぞれ推定する方法が考えられるわけである。たゞし，この関係が深いかどうか，つまり推定の精度がよいかは，回帰式中の係数の有意性の検定その他の方法によって後から判断するのである。推算の方式はこれ以外にもあろうが，ここではそれは論じない。

回帰式の基礎にする統計資料として上記の条件に適うものは，イワシ加工品の生産高位で，その外には一寸見当らない。或る県の或る年について，イワシの魚種別漁獲量を計算した例はあるし*，また一般に，加工品の生産高とその歩留りとから加工原料の漁獲量の推定を行い，漁獲量統計の検討をすることは加工利用の研究者によって行われている**ので，加工品生産高の統計を利用することは別に目新しいことでもないのである。

Ⅱ．イワシ魚種別漁獲量及び加工品生産高の統計資料

全国的なイワシ類の魚種別漁獲量を発表しているのはまず農林統計であるが，その魚種の分け方には時代によって Table 1 の如く変遷がある。農林統計以外では，昭和 7 年度について全国各水産試験場が農林省水産試験場を中心として連絡調査を行った結果，マイワシ・セグロ・ウルメ別の漁獲量（東京，神奈川，高知，佐賀の各府県は未報告で含まぬ）を発表し[1]，昭和 24，25 両年については同じく農林省水産試験場（途中で海区水産研究所と名称が変る）が，全国の地方庁水産関係機関に委託して，マイワシ・ウルメ・カタクチ・シラス別の漁獲量（瀬戸内海各府県，和歌山県，東京都は調査に加わっていない）を調査している[2][3]。

Table 1. Period of year in which catches of various species of *iwashi* are or are not shown in "Norin Tokei", statistical yearbook of Ministry of Agriculture and Forestry

Period	Number of years	Species classified of *iwashi* catch
1905 ~1921	17	S，A
1922 ~1925	4	S，A，R
1926 ~1950	25	Not classified
1951 and 1952	2	S，A，R
Since 1953	—	S，A，R，L*

S=Sardine，A=Anchovy，R=Round herring，L=Larval fish.
*Chiefly consisting of *iwashi* larva.

また農林統計の昭和 26 年以降の魚種別漁獲量は，それ以前のものとは全く異なった方法-標本調査法-によっているのに対して，加工品の方は従来通りの表式調査によっているので，この研究では使わぬことにした。上述の昭和 7，24，25 年の分は農林統計ではないが，やはり表式調査で方法が似通っているから，そこで得られた漁獲量の魚種別の比率で，同じ年の農林統計のイワシ類漁獲量を按分したものならば，農林統計と同様に扱って差支えないと考えた。それからウルメは Table 1 及び上述の通り資料が僅か 7 年で少いし，漁獲量も僅かであるから，マイワシに含めて扱うことにした。

イワシ加工品生産高の方は，農林統計では明治 38 年から田作（素乾），塩乾，煮乾，塩蔵，粕，干鰯の 6 種が水産製造高として掲上され，魚種の区分は明治 42 年からはこの中で塩乾，煮乾，塩蔵品がマイワシ・

* 発表はないが中井甚二郎氏，** 東秀雄氏が計算された由である。

カタクチ（セグロ）別，大正 11～14 年は更に塩乾品がウルメまで分けられているが，大正 15 年以降は魚種の区分はなく全部イワシとして一括され，現在に至つている（Table 2）。

Table 2. Production of processed *iwashi* in Japan, 1915–50
(Unit : 10,000 kans 37.5 metric tons)

Year			P_1			P_2				P_3	P_4			P_5	P_6
			S	A	Total	S	A	R	Total		S	A	Total		
Taisyo	4	1915	124	350	474	155	58		213	44	108	30	138	726	458
	5	1916	157	421	578	226	33		259	44	187	16	203	909	325
	6	1917	228	328	556	362	31		393	32	292	13	305	1096	593
	7	1918	267	372	639	288	56		344	33	208	15	223	736	280
	8	1919	301	444	745	215	39		254	36	430	33	463	791	449
	9	1920	329	445	774	253	50		303	45	258	17	275	1003	336
	10	1921	257	479	736	289	38		327	58	219	11	230	761	205
	11	1922	309	405	714	244	105	42	391	69	255	27	282	701	196
	12	1923	383	434	817	295	63	48	406	50	478	25	503	1260	175
	13	1924	447	384	831	367	58	53	478	54	445	33	478	1529	200
	14	1925	388	368	756	294	47	68	409	45	399	23	422	1821	189
Syowa	1	1926		833			483			29		281		1508	290
	2	1927		821			457			22		329		1897	114
	3	1928		1098			681			30		348		1655	609
	4	1929		1058			810			24		514		2487	434
	5	1930		1194			754			35		374		2965	213
	6	1931		1250			770			33		422		3633	387
	7	1932		1163			684			32		398		4940	665
	8	1933		1386			870			36		563		7030	577
	9	1934		1315			815			29		375		7223	533
	10	1935		1597			838			27		355		6050	581
	11	1936		1512			866			21		354		8174	365
	12	1937		1239			541			21		350		5614	125
	13	1938		1544			868			33		425		4017	153
	14	1939		1510			858			35		475		4505	347
	15	1940		1497			998			27		382		2817	271
	16	1941		1931			2236			38		591		1772	357
	17	1942		2462			1474			35		213		492	20
	18	1943		1320			762			15		124		184	16
	19	1944		956			311			14		175		147	16
	20	1945		559			314			2		49		75	2
	21	1946		894			237			2		169		221	9
	22	1947		742			307			7		336		227	33
	23	1948		1056			302			36		193		117	8
	24	1949		1724			259			60		307		141	20
	25	1950		1851			399			94		95		305	57

P_1=Boiled and dried ……煮乾イワシ
P_2=Dried and salted ……塩乾イワシ
P_3=Dried anchovy……田　　作
P_4=Salted……塩蔵イワシ
P_5=Fish guano from *iwashi*…イワシ粕
P_6=Dried sardine ……干　　鰯
S =Sardine ……マイワシ
A =Anchovy……カタクチ
R =Round herring ……ウ　ル　メ

Source: "Norin Tokei",
Figures prior to 1941 include products consumed by fisherman, while these after 1940 indicate only products for marketing.

Ⅲ. 統計資料の補正

推定の目的が昭和年代のところにあるので，回帰式を求めるのに統計技術の幼稚な，あまり古い時代の資料を用いては，かえって精度を落すことになる。その意味で内地沖合遠洋漁獲高が統計に載り初めた大正 4 年より前の統計は使わぬこととした。その頃は漁撈の技術も幼稚で，漁業や加工業に関係のある諸産業や交

通機関の状態も，昭和年代とはかなり異なつていたと思われる。

さて，農林統計の大正4～14年のイワシ漁獲量は沿岸漁獲物（高）と内地沖合遠洋漁業漁獲高との二本立となつており，後者は魚種別になっていないので，分ける必要がある。そこで後者の内訳を県別に見ると，千葉，茨域等で全国の 8～9 割を占め（沿岸と沖合の区別があいまいで，他の県では沿岸に入れるものをこれらの県では沖合に多く入れたものと思われる），その数量も全国の沿岸漁獲高とくらべて少いので，これらの県のイワシ年漁獲量の魚種別比率は沿岸と沖合であまり変らないと見て，それぞれ沿岸における比率を使つて沖合の魚種別漁獲量を出し，これを上述の主な数県のみで加えた比率で，沖合の全国漁獲量を魚種別に按分し，それぞれ沿岸漁獲高に加えた。次に前述の昭和7年の調査結果から，朝鮮，樺太，台湾，関東州を除いた内地の分のみをまとめた。この場合未報告の府県は何れも漁獲量が僅かであるから，全国の魚種別比率を出すにはこれらを省いても差支えないであろう。昭和 24，25 年の委託調査には瀬戸内海沿岸，和歌山県，東京都の調査がないが，当時瀬戸内海ではカタクチが圧倒的に多かつたらしいし*，和歌山県と東京都のイワシ漁獲量は極めて少いので，前者の農林統計のイワシ漁獲量は全部カタクチとして加え，和歌山，東京の分は省いた。この分の全国中に占める比率が多くないので，上述の便法による誤差は僅かと思われる。かくして得た昭和 7，24，25 年の全国のマイワシ及びカタクチ漁獲量の，魚種別の比率を使つて，それぞれ同じ年の農林統計のイワシ漁獲量を按分した。以上の補正を施した結果をまとめたものが Table 3 である。

Table 3. Catch of sardine and anchovy landed in Japan, 1915–25, 1932, 1949–50

Year		Catch 10^4 kans=37.5 metric tons		
		Sardine (X)	Anchovy (Y)	*iwashi* (G)
Taisyo	4	6160	2540	8599
	5	6270	3250	9523
	6	9870	2350	12221
	7	6720	2250	8963
	8	7020	3250	10275
	9	9200	3000	12202
	10	7860	2410	10263
	11	8360	2380	10741
	12	10820	2660	13486
	13	11270	2510	13780
	14	13000	2440	15435
Syowa	7	26160	1600	30755
	24	8760	3840	1[illegible]597
	25	10150	4860	15008
Mean		10330	2810	13140

1. Excludes landings on the former colonies and oversea territories.
2. Catches of *iwashi* are the total of coastal and offshore fisheries as indicated in "Norin Tokei."
3. Catches of sardine and anchovy are rounded up, as they are modified from figures in "Norin Tokei" by the authors' method explained in sections Ⅱ and Ⅲ of this paper.
4. Sardine here includes round herring.

次に加工品であるが，粕や干鰯の様な肥料は昔は重要であつたが，昭和年代に入つてからは，金肥の普及，輸送機関の発達，一般加工製造設備の漸増と共にその生産高や需要度の減じた地方が多く，これらの生産高と漁獲量との関係が著しく変つたらしいので，肥料は割愛して，食料品の4種のみを取扱うことにした。

Ⅳ. 推 算 の 方 式

推定の基となる式を一般的に次のように表わす。

$$E(Y)=f(G,\ P_1,\ P_2,\cdots\cdots;\ \alpha_0,\ \alpha_1,\ \alpha_2,\cdots\cdots) \qquad (1)$$

* この海区のカタクチ漁獲量は昭和 26 年に 1340 万貫，同海区イワシ類の 86% で，この率はその後年を逐うて増大している。

たゞし，

Y ——魚種別年漁獲量

G ——イワシ類の年総漁獲量（マイワシ・ウルメ・カタクチの和）

P_1, P_2, ……——各イワシ加工品年生産高（重量）

α_0, α_1, α_2, ……——母数

$E(\ )$——期望値

Y, G, P_1, ……の単位は同じとする。

ここで，G, P_1, …… は推定の基となるもので確定変数，Y は確率変数と考える。つまり，G や P_1, …… がきまつても Y は一義的にきまらず，$E(Y)$ を中心に確率変動をすると仮定する。そこで，もし f の形が α_0, α_1, …… の一次形式で（G, P_1, P_2, …… に対してはどの様な函数でもよい），Y が正規分布をし，その分散が G, P_1, …… にかゝわらず一定ならば，α_0, α_1, …… は偏回帰係数で，所要の統計値の判つている年について普通の最小自乗法を使えば，その不偏推定量を計算することが出来，その有意性の検定も可能である。

実際には G, P_1, …… の値にも誤差が含まれている筈であるが，その程度が相対的にも不明であるから* Deming の新しい最小自乗法[4]は使えない。

f の形としては計算の労力を少くする為と，統計値のばらつきがかなり大きいことから，複雑を避けて，次のように最も簡単な，G, P_1, …… の一次式を使うことにした。

$$E(Y)=\alpha'+\alpha_0 G+\alpha_1 P_1+\alpha_2 P_2+\alpha_3 P_3+\alpha_4 P_4 \qquad (2)$$

今，$\overline{Y}$, $\overline{G}$, $\overline{P_1}$, …… でそれぞれ平均値を表わし，

$$Y-\overline{Y}\equiv y,\quad G-\overline{G}\equiv g,\quad \overline{P_1}-P\equiv p_1,\cdots\cdots \qquad (3)$$

と書けば，（2）は

$$E(y)=\alpha_0 g+\alpha_1 p_1+\alpha_2 p_2+\alpha_3 p_3+\alpha_4 p_1 \qquad (4)$$

となる。

Y としてはマイワシ（ウルメを含む）でもカタクチでもよいわけであるが，考えている期間では前者が後者に比べてはるかに多い。そこで，前者の変動はイワシ類全体の変動に似ており，変動係数を考えると推定の精度も後者より高くなるから，Y としてカタクチをとり，その精度を上げることを考えた方が有効である。

V. 計算の結果

Tabl 2 の各加工食料品の生産高（P_1, P_2, P_3, P_4）の中，大正 4～14 年，昭和 7, 24, 25 年の分と，Table 3 のイワシ類（G）及びカタクチ（Y）の漁獲量を（3）及び（4）式に入れ，普通の最小自乗法で偏回帰係数 α_0, α_1…… の推定値 a_0, a_1, …… を求めた。そしてその有意性を検定すると**，煮乾に対する係数 a_1 の外は全部，有意（5% 水準）とならない。しかし，G, P_1, P_2, P_3, P_4 の中で色々な組合せを作つて同様な計算を行い，計算の労力と精度より見て最も有効なものを求めると，G と煮乾（P_1）の組と煮乾（P_1）と塩乾（P_2）の組の 2 組を得る。これらは何れも偏回帰係数が有意（5% 水準）となり，Y の推定値と統計値の相関係数，つまり Y と G, P_1, Y と P_1, P_2 の重相関係数は何れも 0.89 である。この

* 尤も，誤差の程度が判つても今の場合は点のばらつきが小さくないので，Deming の方法における線型化の過程で計算誤差が大き過ぎたり，計算の労力が過重でやはり実用になるまい。

** 有意性の検定は $F=a_i^2(n-j-1)/S^2C_{ii}$ による。ここに，

a_i——偏回帰係数の推定値

n ——統計の年数（この場合は 14）

j ——確定変数の数

$S^2=\Sigma(\hat{Y}-Y)^2$,　$\hat{Y}$——推定漁獲量

C_{ii}——a_1, a_2, …… を求める際の正規方程式の，係数の行列に対する逆行列の，i 行 i 列の要素。

F の自由度は $n_1=1$, $n_2=n-j-1$。

程度ならば何れも実用になりそうであるが，G と P_1 を使う式の方が加工品が1種類であるし，またイワシ類の総漁獲量が使われているので，好都合と思われる。

ここに得られた回帰式は

$$y=-0.09184g+1.7546p_1 \qquad (5)$$

書き直して

$$\hat{Y}=2468-0.09184G+1.7546P_1 \qquad (6)$$

単位は万貫である。また，マイワシの推定漁獲量 $\hat{X}$ は $\hat{X}=G-\hat{Y}$ であるから

$$\hat{X}=-2468+1.0918G-1.7546P_1 \qquad (7)$$

煮乾（P_1）と塩乾（P_2）を使った場合の回帰式は

$$\hat{Y}=2944+1.524P_1-4.053P_2 \qquad (8)$$

（6）又は（7）式を使って，マイワシ及びカタクチ漁獲量の推定値を明治38年から昭和28年まで求め，これを屯の単位に換算した。その中実測統計値のある年（著者等によって補正されたもの，たゞし大正3年以前と昭和26年以降は統計値そのまま）について，それぞれ対比して推定誤差を出したのが Table 4 である。しかして，大正4年～昭和25年の間，実測値のない年は推定値を入れて補い，魚種別漁獲量の揃った統計表としてまとめたものが Table 5 であつて，これが本研究の目的とするものである。

Table 4. Comparison of estimated catch with observed one
(Unit: 1,000 metric tons)

Year \ Catch			Sardine		Anchovy		Error of estimation	Sum of sardine and anchovy
			O	E	O	E	O−E	
Meizi	38	1905	119	49	32	102	−70	151
	39	1906	116	39	26	103	−77	142
	40	1907	125	54	34	105	−71	159
	41	1908	112	54	48	106	−58	160
	42	1909	123	68	49	104	−55	172
	43	1910	132	78	54	108	−54	186
	44	1911	128	79	59	108	−49	187
Taisyo	1	1912	146	139	105	113	−8	251
	2	1913	172	164	97	104	−7	269
	3	1914	210	217	107	100	7	317
	4	1915	231	232	95	94	1	326
	5	1916	235	259	122	98	24	357
	6	1917	370	371	88	87	1	458
	7	1918	252	232	84	104	−20	336
	8	1919	264	279	122	106	16	386
	9	1920	345	356	113	101	12	458
	10	1921	294	279	90	106	−16	384
	11	1922	314	300	89	103	−14	403
	12	1923	406	406	100	100	0	506
	13	1924	423	417	94	100	−6	517
	14	1925	488	490	92	89	3	580
Syowa	7	1932	1094	1091	60	63	−3	1154
	24	1949	329	310	144	163	−19	473
	25	1950	381	400	182	163	19	563
	26	1951	478	579	282	181	101	760
	27	1952	348	480	290	158	132	638
	28	1953	396	454	243	185	58	639

O——Catch observed.
E——Catch estimated by the authors' method and equation (6).
The period from 1915 to 1950 are available of the authors' method.

Table 5. Catch of sardine and anchovy landed in Japan, 1915–50
(Unit: 1,000 metric tons)

Year			Catch			Year			Catch		
			Sardine	Anchovy	Total *iwashi*				Sardine	Anchovy	Total *iwashi*
Taisyo	4	1915	231	95	326*	Syowa	8	1933	**1481**	**44**	1525*
	5	1916	235	122	357*		9	1934	**1385**	**82**	1467*
	6	1917	370	88	458*		10	1935	**1307**	**71**	1378*
	7	1918	252	84	336*		11	1936	**1586**	**42**	1628*
	8	1919	264	122	386*		12	1937	**1145**	**63**	1208*
	9	1920	345	113	458*		13	1938	**989**	**95**	1084*
	10	1921	294	90	385*		14	1939	**999**	**92**	1091*
	11	1922	314	89	403*		15	1940	**754**	**112**	866*
	12	1923	406	100	506*		16	1941	**1089**	**110**	1199*
	13	1924	423	94	517*		17	1942	**685**	**176**	861*
	14	1925	488	92	580*		18	1943	**461**	**126**	587*
Syowa	1	1926	**429**	**99**	528*		19	1944	**250**	**121**	371*
	2	1927	**517**	**91**	608*		20	1945	**155**	**105**	260*
	3	1928	**573**	**103**	676*		21	1946	**241**	**118**	359*
	4	1929	**675**	**92**	767*		22	1947	**240**	**109**	349*
	5	1930	**690**	**99**	789*		23	1948	**247**	**128**	375*
	6	1931	**954**	**81**	1026*		24	1949	329	144	473*
	7	1932	1094	60	1154*		25	1950	381	182	563*

1. Excludes landings on the former colonies and oversea territories.
2. Figures in heavy type are the catch estimated by the authors.
3. Figures with an asterisk have been converted from those indicated in kans in "Norin Tokei."
4. Figures without asterisk are slightly modified by the authors from those tabulated in "Norin Tokei." See sections Ⅱ and Ⅲ of this paper for explanation.
5. Sardine here includes round herring.

Ⅵ. 結果の吟味

前節でカタクチ漁獲量を推定するのに，（1）イワシ類漁獲量と煮乾イワシ生産高，（2）煮乾イワシと塩乾イワシの生産高の2組が有効であることを知った。本研究では実用が主眼で，これらの理由を究めるのが目的ではないから，深入りはしないことにするが，たゞ，全国的に見れば煮乾イワシにするには小型魚を使うのが適当であること等の為にカタクチが主に用いられ，一方その生産高も多く，イワシ加工食料品中第1位で，過去現在を通じて安定しているので，これがカタクチ漁獲量と関係が深いことは肯ける。従つて，前節の結果は決して偶然ではないと思われる。また，塩乾イワシには煮乾とは逆に主としてマイワシやウルメを使い，生産高は煮乾に次いで第2位を占め，安定しているので，マイワシ漁獲量とは正の相関，カタクチとは負の相関があることが予想され，ここで統計的にそれを裏付けていると言えるのである。

次に（6）式を使つた推定の精度を吟味しよう。まず推定の方式（Ⅳ）で種々の仮定を設けているのでこれを調べて見る。第一に G, P_1, …… を確定変数と見る点であるが，実際には勿論これらに誤差が含まれているであろう。しかし，前に述べたようにその場合の適当な方式がないし，またもともとこれらは推定の基礎であるから，このように見ることは常識的でもあり，無理ではあるまい。次に，Y が正規分布をし，その分散が G, P_1, P_2, …… の値にかかわらず一定であると仮定した点については，遺憾ながら吟味の資料がない。それから，使つた統計値——漁獲量や加工品生産高——は適当に分布せず，偏りがある。例えば，大正年代のものは変動の範囲が比較的に少くてまとまっているが，このような経済統計では計画的に集め得るものではなく，やむを得ないことと言えるであろう。たゞ実用上には精密な推定値を要求されてはいないであろうから，以上のことは何れもさほどの支障とはならないと思う。要するに著者等の推定方式には，数学的厳密さという点から見るとこの程度に不満があり，精度の限界があることを念頭に置くべきである。

推定値を実際の統計値と比較して精度を当つて見ると（Table 4），カタクチの推定値が明治時代には多い

方に，昭和 26 年以降では少い方に，それぞれ著しく偏っていることが判る。これは（6），（7）式がこれらの年代に適用出来ないことを示し，先に，これらの年代の資料を，回帰式を求める際に特に除外して用いなかつたことを是認させる。それに反し，大正 4～14 年，昭和 7，24，25 年については何れも偏りが見られず，（6），（7）式をこの期間に内挿して使うことが許されることを示しているようである。

（6），（7）式を使って計算した $E(Y)$ の信頼範囲（95%）* と，推定漁獲量 $\hat{X}$ 及び実際の漁獲量をそれぞれ図示した（Fig. 1 & 2）。なお，Fig. 2 には（6），（7）式を適用するのが妥当でない時期(大正 3

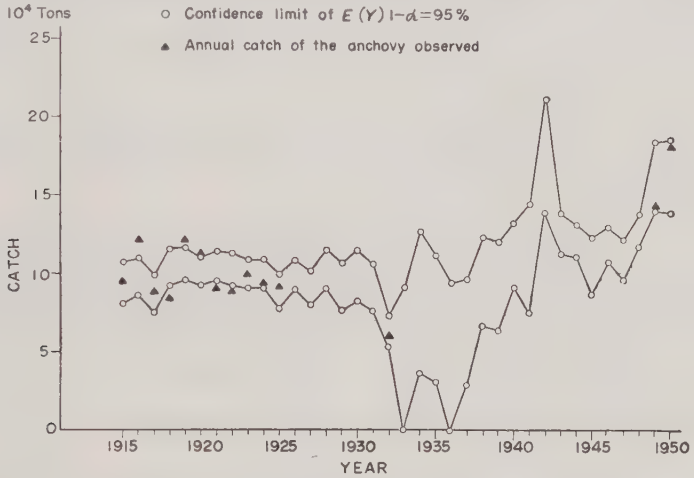


Fig. 1. Confidence intervals of the expected value of the annual catch of anchovy compared with the observed one.

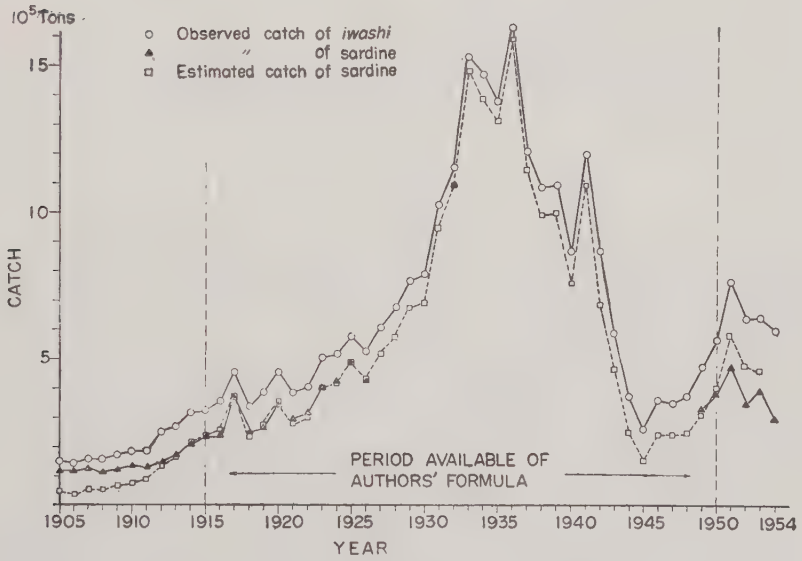


Fig. 2. Observed catch of *iwashi* and sardine (including round herring), and estimated catch of sardine.

---

* $t=|\hat{Y}-E(Y)|\sqrt{n-3}\Big/S\sqrt{\frac{1}{n}+C_{11}g^2+2C_{12}gp_1+C_{22}p_2{}^2}$

による。たゞし，$n=14$，S，C_{11}，…… は前掲。g，p_1，p_2 の値が変れば信頼範囲は変るのである。

年以前及び昭和 26 年以降）を点線で区別してある。たゞし Y は $E(Y)$ の信頼範囲の中央点であつて，図中には示されていない。実際の漁獲量と推定値との相関係数を知る為に G, P_1, P_2 に対する Y や X の相関係数をそれぞれ求めると Table 6 の通りで，重相関係数 R は何れもかなり大きく，特にマイワシに対する G と P_1 の R は 0.998 で非常に大きい。なお，ここに同じ 0.89 が 3 ケ所に現われているが，丸めたための全くの偶然である。

また標準推定誤差 S は 444 万貫，変動係数（普通の C.V. とは少し意味が異なる）はマイワシが 4.3 %，カタクチが 15.8%，$\overline{X}$ は 10,330 万貫，$\overline{Y}$ は 2,810 万貫である。

以上を総合して，（7）式（或いは（6）式と $X=G-Y$）を使つて求めたマイワシの推定漁獲量は非常に精度がよく，殆んど農林統計の値と同様に扱えるが，（6）式によるカタクチのそれはかなり精度が低いと言える。

X と Y との相関係数が大きければ加工品を持ち出すまでもなく，魚種別漁獲量の有効な推定が出来ようが Table 6 に示す如くこれは −0.39 で無理と分る。

Table 6. Coefficients of simple and multiple correlation among catch of sardine, anchovy and production of boled-dried *iwashi* and salted-dried *iwashi*.

	Coefficients of simple correlation				Coefficients of multiple correlation			
	X	G	P_1	P_2	$Y\cdot\overline{GP_1}$	$Y\cdot\overline{P_1P_2}$	$X\cdot\overline{GP_1}$	$X\cdot\overline{P_1P_2}$
Y	−0.393	−0.279	0.668	−0.440	0.89	0.89		
X	1	0.994	0.324	0.882			0.998	0.89
G		1	0.386	0.876				
P_1			1	0.203				

X =Catch of sardine (including round herring).
Y =Catch of anchovy.
G =Catch of *iwashi* (sum of sardine, anchovy and round herring).
P_1=Production of boiled-dried *iwashi*.
P_2=Production of salted-dried *iwashi*.

なお，加工品として煮乾，塩乾以外のものの生産高を併せて使えば重相関係数は多少増すが，偏回帰係数の有意でないことよりわかるように，その増加は僅かで，計算労力が非常に多くなることを考えあわせると効果はなかろう。

Ⅶ. 要約及び結び

大正 15 年～昭和 23 年間のイワシ類の年々の全国漁獲量が，今まで魚種別には判つていなかつたので，これを推算する為に，多重回帰の方式を使うこととし，農林統計に掲げられている全国イワシ類の年漁獲量（G）及び各種のイワシ加工食料品年生産高（P_1, P_2, ……）に対する，カタクチ年漁獲量（Y）の関係が（2）の多重回帰式で，確率的に表わされるものと仮定した。そして，Y としては，大正 4～14 年の農林統計及び昭和 7, 24, 25 年の地方庁水産関係機関による連絡調査の資料を著者等が補正したものを，G, P_1, P_2, …… としては，農林統計そのままを（Table 2 & 3），（2）式に適用して，普通の最小自乗法でそれぞれの偏回帰係数を推定し，有意性を検定した。その結果，諸種の組合せの中，有意（5% 水準）な偏回帰係数を与えて，しかもカタクチ漁獲量に対する推定値の相関係数の最も大きい組は，1) G と P_1（煮乾イワシ），2) P_1 と P_2（塩乾イワシ）の 2 組であることを知り，その回帰式（6）及び（8）を得た。

次に，（6）式を使つて明治 38 年以降各年のカタクチ漁獲量を推算し，これとイワシ類総漁獲量とからマイワシのそれを求め，これら推定の精度を各方面より吟味し，信頼範囲その他を図示した（Table 4, Figs. 1 & 2）。最後に，大正 4 年～昭和 25 年のマイワシ（ウルメイワシを含む）及びカタクチ漁獲量を，Table 3 の資料とここに推算したものとを合せて，屯の単位で表示した（Table 5）。これがこの研究の目的としたものである。

ここに重相関係数（Table 6）はカタクチに対しては 0.89 で，推定の精度から言えば不満足であるが，マ

イワシに対しては 0.998 でまず満足出来よう。従つて，とにかく従来 3 年しか知り得なかつた昭和年代のマイワシ及びカタクチの全国漁獲量の推定値がそれぞれ逐年求められ，マイワシについては農林統計に準じて使い得る資料を，カタクチに対しては漁獲量変動の概況を，新しく提供したと言えるであろう。

なお，曾つての農林統計の信頼性には問題があるが，著者等は絶対量はともかく，変動の傾向について農林統計の示すものは相当に参考となり，扱い方を工夫すれば，有用であると考える。従つて，ここに推定，表示した漁獲量の資料（Table 5）はその様に使うべきものと思う。たゞし，農林統計が昭和 26 年以降，漁獲量の調査方法に飛躍的改善を見せ，信頼度を高めたことは周知の通りで，その後も改良を怠らないが，慶ばしいことである。

終りに臨み，有益な助言を寄せられた田中昌一技官，並びに計算その他に助力された嶺山美和子氏に，厚く謝意を表する。

文　　献

1） 高山伊太郎・酒井森三郎：いわし漁業連絡調査，水試報告，**7**，(1936).
2） 東海区水産研究所漁資源科：昭和 24 年度全国鰮漁獲量統計，昭和 25 年 12 月，(1950).
3） 〃 : 〃 25 〃 ，昭和 26 年 11 月，(1951).
4） Deming, W.E. : "Statistical Adjustment of Data," John Wiley & Sons, Inc. New York (1943).
邦訳，森口　繁一：〃推計学によるデータのまとめ方〃，第1刷，岩波，東京 (1950).

漁　具　漁　法

FISHING GEAR AND METHODS

水中を動く網地が受ける水の抵抗—III.
網糸の種類による流水抵抗の違い

野村正恒・森敬四郎
(東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第二十一巻 第十一号 別刷
昭和三十一年三月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 21, No. 11, March, 1956

水中を動く網地が受ける水の抵抗—III. 網糸の種類による流水抵抗の違い

野村正恒・森敬四郎
(東海区水産研究所)

Resistance of Plane Net against Flow of Water—III. Effect of Kind of Fibers on the Resistance of Net.

Masatsune NOMURA and Keishiro MORI

The previous report[1] has proved that coefficient of plane net resistance against vertical flow of water is different in accordance with forms of knots. In the present study an experiment has been carried out for finding differences in coefficient of the resistance among sample nets of various kinds of fibers. Of the nets used for experiment some were made of natural fibers such as cotton, manila twine, and straw rope, the others were of synthetic fibers including Amilan (polyamid), Tevilon (vinyle chloride), Silklon (polyvinyle alcohol), Cremona (polyvinyle alcohol), Kurehalon (vinylidene chloride) and Saran (vinylidene chloride). Most of them had trawler knot with the specifications as shown in table 1.

The net was stretched on a frame, 1×1 meters, of alminum bar, 0.6 centimeter in diameter, with shrinkage of 30 per cent so as to let each of meshes form a square. Towing tests for hydraulic resistance of the net were carried out at the rate of 4 to 40 cm/sec., the experimental facilities being described previously. The coefficient of net resistance was calculated from the formula $R=kv^2$ as same as performed in the preceding study, where R is the resistance of a net piece (gr.) and v the towing speed (cm/sec.). In this case, k becomes nearly constant when the value of Reynold's number ($v \cdot d/\nu$) is greater than 3×10^2 (Fig. 1), where d is the diameter of the netting cord (cm.) and ν the kenematic coefficient of viscosity ($cm^2/sec.$).

Thus, the relationships between k and d/l in different kinds of fibers are shown in Fig. 2, where l is the mesh size (cm.). As is obvious in the figure the value of k is larger in natural fibers than in synthetic fibers with considerable differences even between synthetic fibers. It is interesting to observe the net made of cut-fiber of polyvinyle shows the value of k higher than that of the net made of endless fiber of polyamid, vinyle chloride and vinylidene chloride. From these results it may be concluded that the value of k is greatly affected by roughness on the surface of netting cord.

I. 緒　　言

第I報[1]では，本目，蛙又及び無結節網の三種類の平面網地が流水方向に対し直角に保たれた時の流水抵抗の相違について実験を行い，抵抗係数の値は蛙又，本目，無結節網の順序で小さくなることを報告した。この場合，実験に使用した網は主として綿網地で一部合成繊維を使用したにすぎなかつた。然るに近時，各種の合成繊維が各種の漁具に使用され出したので，材料の種類が異るために流水抵抗がどの程度違いを生ずるかを見る目的で本実験を行つたものである。

II. 実験材料，実験方法

網糸の種類としてとりあげたのは，天然繊維では綿，マニラトワイン，藁の3種類，合成繊維ではアミラ

1956年1月30月受理 (印刷費負担) 東海区水産研究所業績B第229号

ン，テビロン，シルクロン，クレモナ，クレハロン，サランの6種類である。これらの網糸で構成された網地はシルクロンの一部が本目結節である外は全部蛙又結節であり，一部は手編きのものを使用した。第I報の場合と同じく，1 m² の枠に網目が正方形に張るために，網地の長さを縦，横共に 142 cm にとつた。実験方法も第I報と殆んど同じく，枠に張つた網地を船型試験用水槽中にトラックの後方から吊し，網地の面が曳行方向と直角を保つ様にして，4～40 cm/sec. の流速の範囲内でトラックを走らせる事により網地を曳行した。枠は抵抗をなるべく小さくする為に直径 0.6 cm のアルミニウム管を使用した。

実験に使用した網地の縦横目数，湿潤時での網糸の太さ（d），目合（l），網地の水中重量（w），之から計算した d/l の値，第I報と同様にして $R=kv^2$ の式より求められた抵抗係数 k の値を第1表に示す。但し d ; cm, l : cm, 抵抗 R : gr m², 流速 v : cm/sec. とする。なお実験中の水温は 19.0°～21.0°C の範囲であつた。

Table 1. Specification of net pieces used for the experiments.

Expt. No.	Kind of material	Dimensions of the thread and the mesh	Diameter of thread in wet d cm.	Mesh size of net in wet l cm.	Weight of net in water w gr.	Number of meshes	Value of d/l	Value of k
1	Cotton (20 hank)	*1 6 本 3.0 寸*2	.079	9.0_6	2.8	15.5×15.5	$.008_7$	0.30
2		9 本 2.6 寸	.101	7.5_9	4.5	18.5×18.5	$.013_3$	0.33
3		6 本 0.77 寸	.091	2.3_4	18.5	60×61	$.038_8$	1.07
4		6 本 0.64 寸	.080	1.9_4	13.5	73×73	$.040_8$	1.60
5		4 本 0.56 寸	.072	1.6_9	14.9	83.5×84.5	$.042_6$	1.72
6	manila twine	*3 1.3 匁 5.0 寸	.341	13.1	49.2	11.0×10.5	$.026_1$	0.61
7		1.0 匁 3.0 寸	.220	8.3_8	42.1	17.0×17.5	$.026_2$	0.68
8		1.3 匁 4.0 寸	.341	10.8	63.5	13.0×13.5	$.031_5$	0.76
9		1.0 匁 2.0 寸	.220	5.4_9	79.2	26×26	$.040_1$	1.40
10	Straw rope	*4 2 分 2 0 寸	.750	59.2	27.9	2.5×2.	$.012_7$	0.36
11		2 分 6.6 寸	.750	20.2	83.9	7×7	$.037_2$	1.26
12		2 分 5.0 寸	.750	15.3	121.5	9.0×9.5	$.049_0$	2.09
13		2 分 9.0 寸	.750	27.4	61.4	5.0×5.5	$.027_4$	0.80
14	Amilan (210 denier)	12 本 2.0 寸	.102	6.5_1	3.5	21×22	$.015_4$	0.30
15		30 本 2.0 寸	.157	6.8_3	10.2	21.0×20.5	$.023_0$	0.57
16		6 本 0.7 寸	.067	2.2_0	6.3	64.5×64.5	$.030_8$	0.77
17		4 本 0.58 寸	.060	1.8_2	8.05	78×78	$.033_0$	0.81
18	Tevilon (260 denier)	15 本 2.0 寸	.104	6.4_5	10.0	22×22	$.016_1$	0.34
19		30 本 3.0 寸	.162	9.1_5	19.5	15.5×15.5	$.017_7$	0.33
20		60 本 3.0 寸	.206	8.8_7	32.0	16×16	$.023_2$	0.49
21		30 本 2.0 寸	.162	6.3_0	21.0	22×22	$.025_7$	0.51
22		60 本 2.0 寸	.206	6.4_5	47.5	23×22	$.032_7$	0.63
23		60 本 1.5 寸	.206	4.6_5	75.5	30.5×30.5	$.044_4$	0.94
24		6 本 0.45 寸	.068	1.3_7	28.5	103×103	$.049_6$	1.35
25	Silklon (270 denier)	6 本 1.8 寸	.085	5.2_9	4.1	27.5×27.0	$.015_3$	0.40
26		18 本 2.45 寸	.159	7.1_8	10.3	19.5×19.5	$.022_1$	0.46
27		*5 6 本 1.0 寸	.085	3.1_0	8.8	46×46	$.027_4$	0.67
28		18 本 1.8 寸	.159	5.0_6	16.2	28×28	$.031_5$	0.79
29		*5 36 本 1.5 寸	.196	4.5_8	36.6	31×31	$.042_8$	1.24
30		*5 6 本 0.5 寸	.085	1.6_0	17.6	88.5×88.5	$.053_2$	1.32
31		*5 18 本 1.0 寸	.159	2.9_2	30.1	48.5×48.5	$.054_5$	1.49
32	Cremona (20 hank)	4 本 2.0 寸	.067	5.9_0	2.0	24×24	$.011_4$	0.34
33		21 本 3.0 寸	.160	8.2_2	12.5	17×17	$.019_5$	0.49
34		21 本 2.0 寸	.162	6.0_8	22.0	23.0×23.5	$.026_6$	0.84
35		45 本 3.0 寸	.241	8.3_5	26.5	17×17	$.028_9$	0.91
36		*6 6 本 0.66 寸	.079	1.7_8	13.4	80.0×79.5	$.044_3$	1.66
37		6 本 0.43 寸	.085	1.1_5	26.8	123×123	$.074_0$	4.63
38	Krehalon (360 denier)	30 本 2.9 寸	.171	8.8_7	40.0	16×16	$.019_3$	0.36
39		72 本 3.0 寸	.262	9.1_5	80.5	15.5×15.5	$.028_6$	0.49
40		18 本 1.5 寸	.115	4.8_0	36.5	29.5×29.5	$.024_0$	0.49

41		18 本 1.0 寸	.115	2.9_0	73.0	49×49	$.039_8$	1.10
42		6 本 0.4 寸	.074	1.3_4	55.9	106×105	$.055_2$	1.65
43		9 本 1.25 寸	.075	3.9_1	20.7	36.0×36.5	$.019_2$	0.41
44		24 本 3.0 寸	.199	9.1_5	68.3	15.5×15.5	$.021_8$	0.46
45	*7Saran	30 本 3.0 寸	.242	9.2_8	86.6	15.0×15.5	$.026_1$	0.48
46		36 本 3.0 寸	.247	9.2_8	111.2	15.0×15.5	$.026_8$	0.55
47		6 本 0.4 寸	.064	1.1_9	53.3	109×109	$.053_7$	1.61

Notes :

*1 : Expression of dimension of the thread by unit of yarn *Hon* (*hon* means yarns)

*2 : Expression of streched length of a mesh by unit of length *Sun* (1 *sun*=3.03 cm.)

*3 : Expression of dimension of manila twine thread by unit of weight *Monme* (1 *monme*=3.75 grams) per 5 feets.

*4 : Expression of dimension of straw rope by unit of length *Bu* (1 *bu*=0.303 cm.) in diameter.

*5 : These nets had flat knot.

*6 : Material was kanebian.

*7 : In case of Saran nets, the filaments of 6 and 9 yarns thread were 360 denier and others were 1,000 denier.

III. 実驗結果と考察

抵抗係数 k は速度の遅い所では1枚の網地について変動が大きいが，ν を動粘性係数としたとき $v \cdot d/\nu$ の値が大約 3×10^2 以上になる様な流速 v に於ては k の値もほゞ一定してくる。第1表に載せたこの場合の k の値と d/l との関係を天然繊維，合成繊維の別にプロットして第1図に示した。

これによると d/l が等しい時には天然繊維は明らかに合成繊維より抵抗係数 k は大きい値を示している。天然繊維間では，その値にそう大きな違いはなく，藁が綿とトワインに比して若干大きい値を示す。一方合

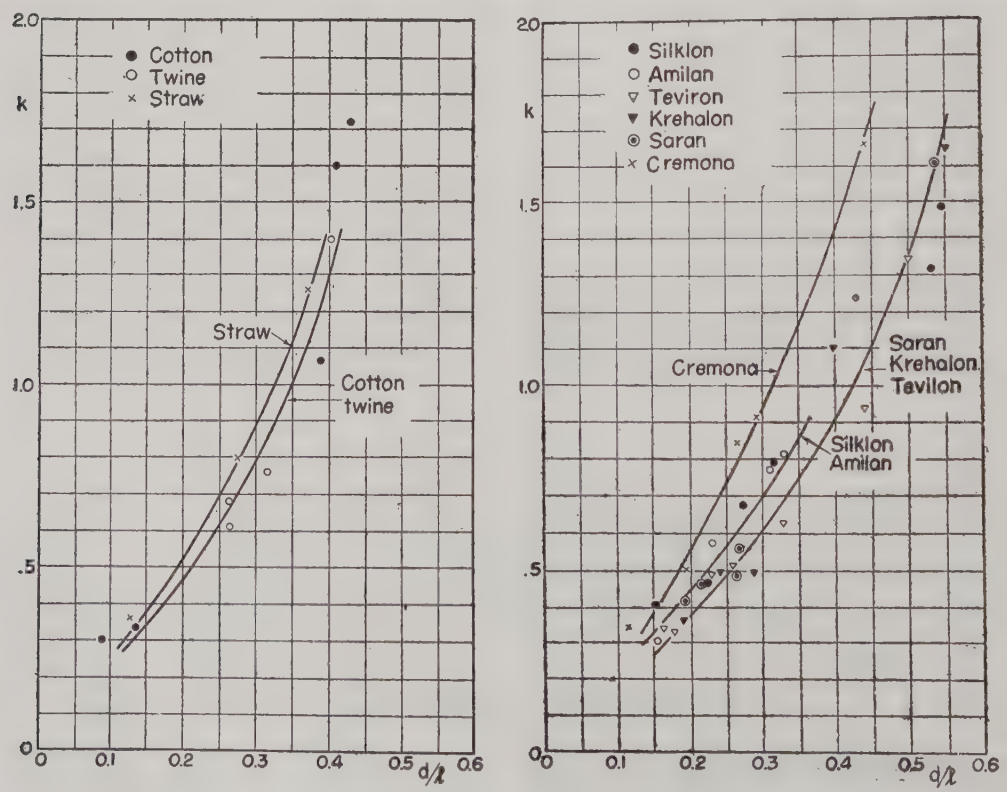


Fig. 1. The relation between d/l and the coefficient of water resistance k.

成繊維間では種類によって k の値に若干の相違が見られ，その違いは一般に短繊維よりも長繊維のほうが k の値が小さい。恐らく網地を構成する綛糸の表面の粗滑の違い，表面のケバ立ちの有無などが原因であろうと思われる。

終りに臨み御指導をいただいた宮本秀明先生，原稿の御校閲を賜った源生一太郎所長に対し深く感謝の誠を捧げる。亦，実験材料の提供を御願いした帝国人絹，紡機製造，倉敷レイヨン，旭化成，旭化成，三陽漁網並びに平田紡績の各会社各位に対し深甚の謝意を申し上げる。

V. 文　　献

1) 宮本秀明・野村正恒・下崎吉矩；水中を動く網地が受ける水の抵抗 -I. 本目，娃文及び無結節網地の流水抵抗の違い．本誌 **17** (8, 9), 39～44 (1952).

水中を動く網地が受ける水の抵抗—V.
網地の吹かれ

野村正恒・森　敬四郎
（東海区水産研究所）

日本水産学会誌
第二十一巻　第十一号　別刷
昭和三十一年三月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 21, No. 11, March, 1956

水中を動く網地が受ける水の抵抗—V.
網地の吹かれ

野村正恒・森 敬四郎
(東海区水産研究所)

Resistance of Plane Net against Flow of Water—V.
On the Inclination of Net in a Current.

Masatsune NOMURA and Keishiro MORI

Fishing nets, when set under a current of waters, are liable to deformation. Since the synthetic fiber came in use for fishing nets, the more interests have been paid for decreasing the deformation of net due to currents so as to enhance the fishing efficiency.

In continuation to the previous paper[1], experiments have been carried out to clarify the different inclinations of nets constructed of various kinds of fibers, the materials of which are listed in Table 1. Using a net stretched to a frame with an area of one square meter to make the mesh square, one side of it was kept on the water level, and the vertical distance h was measured at a current speed v in a way shown in Fig. 1. Next, the inclination of the frame without the net was also determined in the same way.

Then, the inclination of the net alone was calculated by deduction this inclinate effect of the frame itself from the former one.

Thus, the relations between the inclination h and the current speed v were obtained as shown in Fig. 2 according to different materials of the nets.

From the calculation, the weight of the net per unit in water w, under water speed v and angle of inclination θ, is expressed on the bases of diagrams in Fig. 3. by a formula :

$$w = a \cdot \frac{d}{l} \cdot \tan\theta \cdot v^2$$

where, d is the diameter of thread, l the size of a mesh and a the coefficient of resistance. It is noticed that the nets which are made of endless synthetic fibers such as Amilan (Polyamid), Saran (Vinylidene chloride), Kurehalon (Vinylidene chloride), Tevilon (Vinyle chloride) and Silklon (Polyvinyle alcohol) are larger in the value of a than the nets of natural cut-fibers. In other words, a is the coefficient chiefly depending upon roughness of the surface of the netting cord. In order to decrease the inclination of nets, it is desirable to make the value of $\frac{w}{a \cdot \left(\frac{d}{l}\right)}$ as large as possible.

I. 緒 言

網漁具，例えば定置網が流水中で，或はまた巾着網が操網中に，良好な網成りを保つているかどうかという事はその網漁具の漁獲性能を決定づける最大の条件であり，此の点について漁業者は常に多くの注意を払つている。所で比重の違う合成繊維漁網が網成り或は操業上でこれまでの天然繊維漁網とはかなり違つた状況を呈していることは，合成繊維が漁網として普及実用化されて以来漸次明らかになつて来た。さきに前報[1]で潮流に対する網糸の吹かれ方が網糸の種類によつてどの様に違うかを吟味する実験を行つたが，此の報告では次の段階として網地となつた時の吹かれ方が糸の種類で，どの様に相違するかを検討したものである。

1956 年 1 月 30 日受理 (印刷費負担) 東海区水産研究所業績 B 第 230 号

II. 実験材料並びに実験方法

実験に使用した材料は第Ⅲ報[2]のものと全く同じである。即ち取り上げた網糸の種類は第1表に示す様に天然繊維として，綿，トワイン，藁，合成繊維としてアミラン，テビロン，シルクロン，クレモナ，クレハロン，サランの計9種類である。

Table. 1. Specifications of materials used for the experiments.

Expt. No.	Kind of material	Dimention of the thread and the mesh :	Weight of net in water W gr.	Value of d/l
1	Cotton	6 本 3.00 寸	2.8	$.008_7$
2		6 本 0.64 寸	13.5	$.040_8$
3		9 本 2.60 寸	4.5	$.013_8$
4		4 本 0.56 寸	14.9	$.042_6$
5		6 本 0.77 寸	18.5	$.038_8$
6	Manila twine	1.0 匁 3.00 寸	42.1	$.026_2$
7		1.3 匁 5.00 寸	49.2	$.026_1$
8		1.0 匁 2.00 寸	79.2	$.040_1$
9		1.3 匁 4.00 寸	63.5	$.031_5$
10	Straw rope	2 分 2 尺	27.9	$.012_7$
11		2 分 9.00 寸	61 4	$.027_4$
12		2 分 5.00 寸	121.5	$.049_0$
13		2 分 6.60 寸	88.9	$.037_2$
14	Amilan	6 本 0.70 寸	6.3	$.030_8$
15		12 本 2.00 寸	3.5	$.015_4$
16		4 本 0.58 寸	8.05	$.033_0$
17		30 本 2.00 寸	10.2	$.023_5$
18	Tevilon	6 本 0.45 寸	28.5	$.049_6$
19		15 本 2.00 寸	10.0	$.016_1$
20		30 本 2.00 寸	21.0	$.025_7$
21		30 本 3.00 寸	19.5	$.017_7$
22		60 本 3.00 寸	32.0	$.023_2$
23		60 本 2.00 寸	47.5	$.032_7$
24		60 本 1.50 寸	75.5	$.044_4$
25	Silklon	6 本 1.80 寸	4.1	$.015_3$
26		*6 本 1.00 寸	8.8	$.027_4$
27		*6 本 0.50 寸	17.6	$.053_2$
28		18 本 2.45 寸	10.3	$.022_1$
29		18 本 1.80 寸	16.2	$.031_5$
30		*18 本 1.00 寸	30.1	$.054_5$
31		*36 本 1.50 寸	36.6	$.042_8$
32	Cremona	4 本 2.00 寸	2.0	$.011_4$
33		6 本 0.66 寸	13.4	$.044_3$
34		6 本 0.43 寸	26.8	$.074_0$
35		21 本 3.00 寸	12.5	$.019_5$
36		21 本 2.00 寸	22.0	$.026_6$
37		45 本 3.00 寸	26.5	$.028_9$
38	Krehalon	6 本 0.40 寸	55.9	$.055_2$
39		18 本 1.50 寸	36.5	$.024_0$
40		18 本 1.00 寸	73.0	$.039_8$
41		30 本 2.90 寸	40.0	$.019_3$
42		72 本 3.00 寸	80.5	$.023_6$
43	Saran	6 本 0.40 寸	53.3	$.053_7$
44		9 本 1.25 寸	20.7	$.019_2$
45		24 本 3.00 寸	68.3	$.021_8$
46		30 本 3.00 寸	86.6	$.023_1$
47		36 本 3.00 寸	111.2	$.026_6$

* The nets with asterisk had flat knot and all the others were of trawler knots.

網地として，網目を正方形に保つて実験する為に，縦横共にその引き延ばした時の長さを 142 cm とし，径 0.6 cm のアルミニウム管で作つた 1 m 平方の枠にとりつけた。吹かれの実験をする際には枠は出来る限り抵抗の少ないものが望ましいので網をとりつけた際，枠が変形しない限度で軽く細いものとしてアルミニウム管を使用したものである。このアルミニウム枠は水中重量が 51.5 g 及び 49 g の2つを使用した。実験は船型試験用水槽を使用し，網地を張つた枠の一辺を水面下 2cm の所に保ちつゝ水槽を走るトラックと共に動く様にし，他辺は自由に垂下させた。トラックを走らせて，網地に流水が当る時は，上辺を軸として廻転し任意の位置に於て平衡を保つ。此の様に枠を使用して吹かれの実験を行つたので，網地のみの吹かれを求めるには枠による影響を補正する必要がある。その補正は次の方法に従つた。

まず第1図に網の吹かれの側面図を示す。

網地の水中重量は全部網の中心部にかゝるものとし，流水の全抵抗も仮りに圧力の中心にかゝるものと考

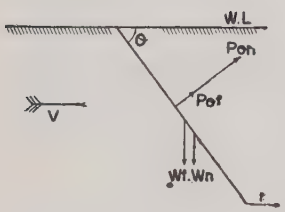


Fig. 1. Forces acting on the net and frame in a current.

えると，枠及び網地全体についての釣合は

$$P_{\theta f}+P_{\theta n(v)}=(W_n+W_f)\cos\theta-\gamma\sin\theta \quad \cdots\cdots(1)$$

一方枠無しで網地のみが吹かれたとした場合，吹かれの角を上と同じ θ にとる時はその流速を v' とすると

$$P_{\theta n(v')}=W_n\cos\theta \quad \cdots\cdots(2)$$

又枠のみの吹かれの釣合は

$$P_{\theta f}=W_f\cos\theta-\gamma\sin\theta \quad \cdots\cdots(3)$$

但し，こゝで，θ：網地が流水となす角度（°），v：流速（cm/sec.），$P_{\theta n(v)}$：v の時の網地の全抵抗(gr.)，$P_{\theta f}$：枠の縦棒2本分の抵抗（gr.），γ：枠の横棒1本分の抵抗(gr.)，W_n：供試網地の総水中重量（gr.），W_f：枠棒3本分の水中重量（gr）。

(1)÷(2) から

$$P_{\theta n(v)}/P_{\theta n(v')}=\{(W_n+W_f)\cos\theta-\gamma\sin\theta-P_{\theta f}\}/W_n\cos\theta \quad \cdots\cdots(4)$$

こゝで左辺の価は v^2/v'^2 となるから，枠のみの抵抗実験から γ 及び $P_{\theta f}$ が求まれば，v' は求められる。γ は各速度に於ける $\theta=90°$ の時の枠の抵抗を求めその 1/4 の価をとる。一方 $P_{\theta f}$ は

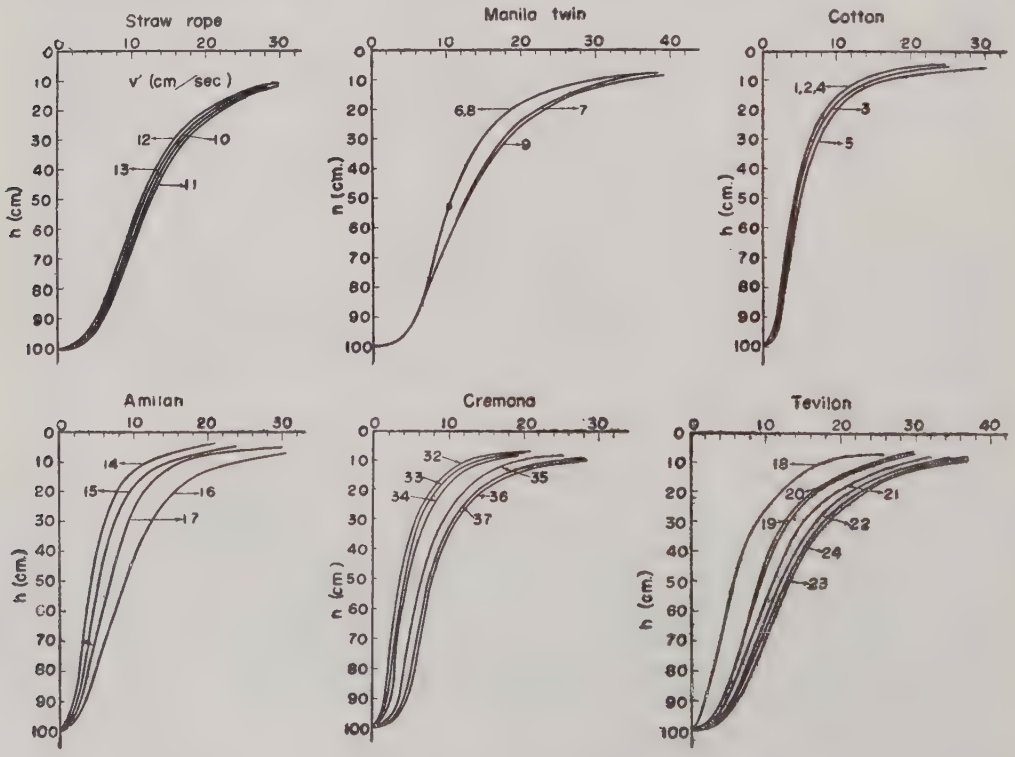
$$P_{\theta f}=\frac{\rho}{2}\cdot c_x\cdot d\cdot s\cdot v^2 \quad \cdots\cdots(5)$$

とおくと，(3) から

$$\frac{\rho}{2}c_x\cdot d\cdot s\cdot v^2=W_f\cos\theta-\gamma\sin\theta$$

但し，s：枠の棒2本分の長さ（cm），d：枠棒の直径（cm），ρ：水の密度（g/cm³）。

枠のみの抵抗実験を行えば上式から c_x と θ との関係が求められる。かくして (1) 式での θ のときの



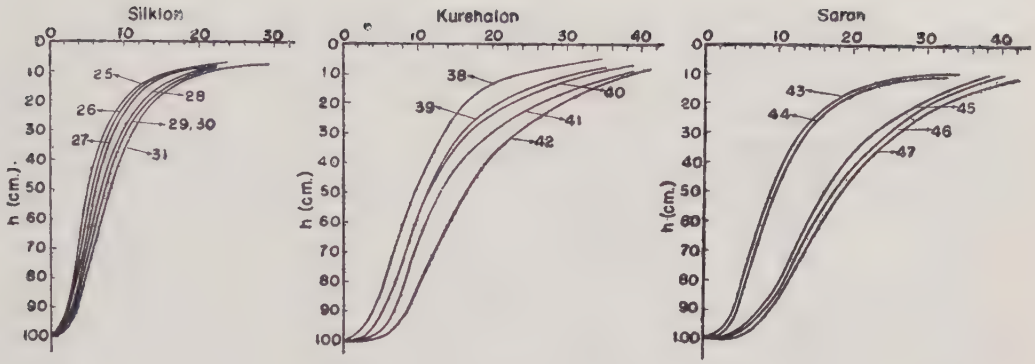


Fig. 2. The relation between current speed v' and the distance h which indicate the inclination of the net.

c_x をとり，(1) 式の v を使つて (5) に代入すれば $P_{\theta l}$ は求められる。此の際 c_x は $Re.$ 数に依つて当然変化することが予想されるが，枠のみの場合の θ と，枠に網をつけた場合の θ とが同じであるときの v の価には大した違いがないから，$Re.$ 数の変化による c_x の変化も少ないと見なし，又 (4) 式で $P_{\theta l}$ の価は他の項に比してその価が小さいことから，$P_{\theta l}$ を此の方法で求めた。

かくして (4) 式より v' を求め，θ と v' との関係を各網について求めた。第2図には，網糸の種類別に網地の $v'\sim h$ 曲線を図示した。図の中の番号は第1表に示した網地番号を示す。尚流速 v は 4～40 cm/sec. の範囲で1つの網地につき約6点の実験を行い，各 v 毎に吹かれの深さ h として枠の上辺から下辺までの垂直距離 (cm.) を測定したものである。

III. 実験結果とその検討

流向に対し角 θ を保つたときの網地の流れの方向の抵抗係数を d_θ，流れに垂直な方向の抵抗係数を l_θ とすると，網目が正方形に開いているときは，田内[3] に依れば

$$d_\theta = a'\left(\frac{d}{l}\right)(2-\cos^2\theta)+b'\left(\frac{d}{l}\right)^2 F$$

$$l_\theta = a'\left(\frac{d}{l}\right)\sin\theta\cdot\cos\theta+b'\left(\frac{d}{l}\right)^2 F'$$

となる。但し d は網糸の直径 l は目合を示す。従つて網地の全抵抗 $P_{\theta n}$ は次式で示される。

$$P_{\theta n}=\left\{2a'\left(\frac{d}{l}\right)\sin\theta+b'\left(\frac{d}{l}\right)^2(F\sin\theta+F'\cos\theta)\right\}s\cdot v^2$$

但し s は網地の面積とする。

F, F' は θ の函数であるがこれを const. とし，且つ $F=F'$ と見做し得るものとする。$\frac{P_{\theta n}}{s}=R$, $2a'=a$, $b'F=b$, $\frac{d}{l}=m$ とおくと上式は

$$R=\{am\sin\theta+bm^2(\sin\theta+\cos\theta)\}v^2$$

となる。網地の単位面積当りの水中重量を ω とすると (2) 式より $R=\omega\cos\theta$ となるから，上式に代入すると

$$(a+bm)\tan\theta+bm=\frac{\omega}{mv^2} \qquad \cdots\cdots(6)$$

を得る。サラン網地の例について，$\tan\theta$ と $\frac{1}{v^2}$ との関係を実験値から求めて第3図に示したが，いずれも略直線関係にあると見てよく (6) 式を満足して居り且つ殆んど原点近くを通る。従つて $\frac{bm^2}{\omega}=0$ とすると (6) 式より

$$\tan\theta=\frac{\omega}{m(a+bm)\cdot v^2}$$

$$=\frac{\omega}{a\cdot m\cdot v^2\left(1+\frac{bm}{a}\right)}$$

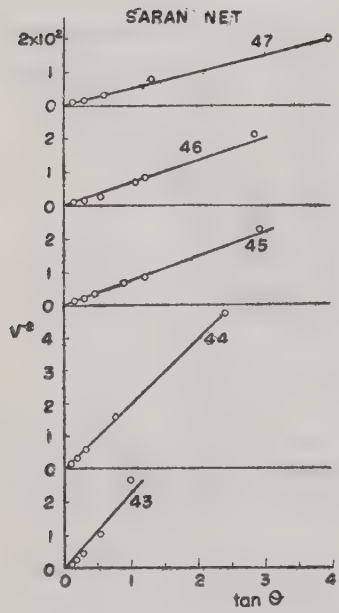


Fig. 3. The relation between value of $1/v^2$ and $\tan\theta$ in case of Saran net.

こゝで $\frac{bm}{a}$ が1に比して無視し得る程小であるとすると

$$\tan\theta \fallingdotseq \frac{\omega}{a \cdot m \cdot v^2} \quad \cdots\cdots (7)$$

となる。

網地の吹かれ難いこと，即ち与えられた流速に於て $\tan\theta$ の大なることに対しての条件は a の値の小なること並びに $\frac{\omega}{m}$ 即ち $\frac{\omega}{d/l}$ の値の大なることである。

a の値は網地の材料により異るものである。(7) 式が成立つものと考えて各網地につき実験による $\frac{\omega}{v^2\tan\theta}$ と d/l との関係を見ると第4図となり，之れより a の値を $c \cdot g \cdot s$ 単位で求めると，大略藁が 2.7，マニラトワイン，綿，クレモナが 2.3，その他の合成繊維が 1.8 となつた。

同一材料の糸で作られた網地については吹かれの大小は $\frac{\omega}{d/l}$ の値に関係する。此の値の大きさの順序と第2図に示される実験結果より見られる吹かれ難さの順序とを比較すると第2表の如く両者は殆んど一致している。

扨て網目の結節に要する糸の長さを σd とし，糸の密度を ρ，水の密度を ρ_w とすると

$$\omega = (2l+\sigma d)\frac{\pi}{4}d^2 \times \frac{(\rho-\rho_w)}{l^2} = \frac{\pi}{4}(\rho-\rho_w)m^2(2+\sigma m)l$$

$$= km^2(2+\sigma m)l \quad \cdots\cdots (8)$$

但し $k = \frac{\pi}{4}(\rho-\rho_w)$ とする。

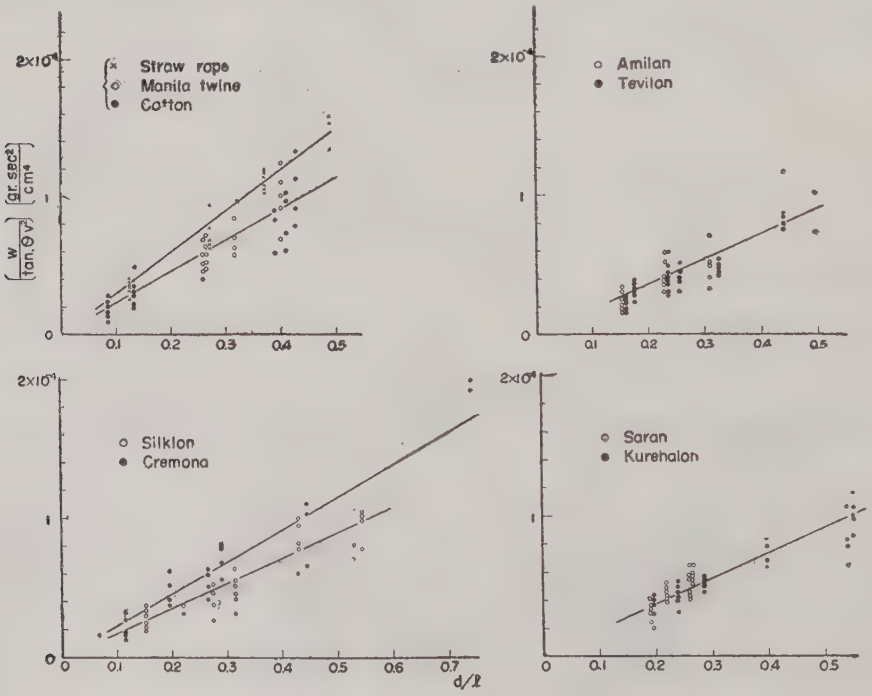


Fig. 4. The relation between value of $\frac{\omega}{\tan\theta \cdot v^2}$ and $\frac{d}{l}$.

Table 2.

Expt. No.	Kind of material	ω (gr./cm²)	d/l	$\frac{\omega}{d/l}$	The orders in value of $\frac{\omega}{d/l}$ within same material	The orders in inclination obtained from the experiment
1	cotton	2.8×10^{-4}	0.87×10^{-2}	3.22×10^{-2}	1	1
2		13.5 〃	4.08 〃	3.30 〃	2	1
3		14.5 〃	4.33 〃	3.46 〃	3	2
4		14.9 〃	4.26 〃	3.48 〃	4	1
5		18.5 〃	3.88 〃	4.75 〃	5	3
6	manila twine	42.1 〃	2.62 〃	16.1 〃	1	1
7		49.2 〃	2.61 〃	18.8 〃	2	2
8		79.2 〃	4.01 〃	19.7 〃	3	1
9		63.5 〃	3.15 〃	20.2 〃	4	3
10	straw rope	27.9 〃	1.27 〃	21.9 〃	1	3
11		61.4 〃	2.74 〃	22.4 〃	2	4
12		121.5 〃	4.90 〃	24.8 〃	4	1
13		88.9 〃	3.72 〃	23.9 〃	3	2
14	Amilan	6.3 〃	3.08 〃	2.05 〃	1	1
15		3.5 〃	1.54 〃	2.27 〃	2	2
16		8.05 〃	3.30 〃	2.44 〃	3	4
17		10.2 〃	2.30 〃	4.44 〃	4	3
18	Tevilon	28.5 〃	4.96 〃	5.75 〃	1	1
19		10.0 〃	1.61 〃	6.21 〃	2	3
20		21.0 〃	2.57 〃	8.17 〃	3	2
21		19.5 〃	1.77 〃	11.0 〃	4	4
22		32.0 〃	2.32 〃	13.8 〃	5	5
23		47.5 〃	3.27 〃	14.5 〃	6	7
24		75.5 〃	4.44 〃	17.0 〃	7	6
25	silklon	4.1 〃	1.53 〃	2.68 〃	1	1
26		8.8 〃	2.74 〃	3.21 〃	2	2
27		17.6 〃	5.32 〃	3.31 〃	3	3
28		10.3 〃	2.21 〃	4.66 〃	4	4
29		16.2 〃	3.15 〃	5.15 〃	5	4
30		30.1 〃	5.45 〃	5.52 〃	6	5
31		36.6 〃	4.28 〃	8.55 〃	7	6
32	Cremona	2.0 〃	1.14 〃	1.75 〃	1	1
33		13.4 〃	4.43 〃	3.10 〃	2	2
34		26.8 〃	7.40 〃	3.62 〃	3	3
35		12.5 〃	1.95 〃	6.41 〃	4	4
36		22.0 〃	2.66 〃	8.27 〃	5	6
37		26.5 〃	2.89 〃	9.16 〃	6	5
38	Kurehalon	55.9 〃	5.52 〃	10.1 〃	1	1
39		36.5 〃	2.40 〃	15.2 〃	2	2
40		73.0 〃	3.98 〃	18.3 〃	3	3
41		40.0 〃	1.93 〃	20.7 〃	4	4
42		80.5 〃	2.86 〃	28.2 〃	5	5
43	Saran	53.3 〃	5.37 〃	9.92 〃	1	1
44		20.7 〃	1.92 〃	10.8 〃	2	2
45		68.3 〃	2.18 〃	31.3 〃	3	3
46		86.6 〃	2.61 〃	33.2 〃	4	4
47		111.2 〃	2.66 〃	41.8 〃	5	5

(8) 式を (7) 式に入れると

$$\tan\theta=\frac{km(2+\sigma m)l}{a\cdot v^2}$$

$$=\frac{kd(2l+\sigma d)}{a\cdot l\cdot v^2}$$

従つて，m, l, d, a, ρ, v の内，任意の1つが変つた時の θ の増減の様子は次式の正負の結果から求められる。

$$\frac{\partial\theta}{\partial m}=\frac{2kl}{a\cdot v^2}(1+\sigma m)\cos^2\theta>0$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial l}=\frac{-\sigma kd^2}{av^2l^2}\cos^2\theta<0$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial d}=\frac{2k(l+\sigma d)}{a\cdot lv^2}\cos^2\theta>0$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial a}=\frac{-kd(2l+\sigma d)}{a^2lv^2}\cos^2\theta<0$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\rho}=\frac{\pi m(2+\sigma ml)}{4av^2}\cos^2\theta>0$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial v}=\frac{-2km(2+\sigma m)l}{av^3}\cos^2\theta<0$$

終りに臨み，御指導を賜つた宮本秀明先生，高山重嶺漁具漁法部長，原稿の御校閲並びに貴重な御教示を賜つた源生一太郎所長に対し深甚の謝意を表する。亦実験材料に御配慮を頂いた帝国人絹，紡機製造，倉敷レイヨン，呉羽化成，旭化成，三鷹漁網並びに平田紡績の各会社各位に対し心から御礼申上げる。

文　献

1) 野村正恒・野沢　靖：水中を動く網地が受ける水の抵抗—Ⅳ．網糸の吹かれ，本誌 **20** (9)，762～769 (1955).

2) 野村正恒・森　敬四郎：同上—Ⅲ．網糸の種類による流水抵抗の違い，本誌，**21** (11)，1110～1113 (1951).

3) 田内森三郎："水産物理学"，朝倉書店，東京 (1949)，pp. 53～64

魚群探知機による定置網の網成測定の一つの試み（予　報）

川田三郎・田原陽三
（東海区水産研究所）

An Attempt at Measuring Deformation of the Set Net by a Fish Finder (Preliminary Report)

Saburo KAWADA and Yozo TAWAR

A fish finder can be used not only for detecting fish schools but also for estimating the deformation of fishing gears under water. But a distant to the reflected object directly mesured from the fish finder has to be corrected because of beam angle and inclination of the object.

Only the shortest distant Z between the transducer O and the net A or N is measurable from the records of the fish finder but it may not always represent a vertical distance to the net (Fig. 1.).

When the angle of declination of net bottom ϕ is smaller than θ, one half of beam angle of ultrasonic wave (Fig. 1—i), the deformation of net bottom can be traced as in Fig. 2.

But we are not sure which is larger, ϕ or θ. If ϕ is larger than θ, it is possible to trace the deformation of net bottom (Fig. 3.).

But ϕ may not be larger than θ, so we can not avoid some error to occur when ϕ is smaller than θ. This error σ is denoted as follow :

$$\sigma=\frac{\cos(\theta-\phi)-1}{1-\sin\theta\sin\phi}$$

Then, the relation between σ and ϕ may be indicated in Fig. 5.

Through our experiment conducted on the basis of the above treatment at Kokabe, Iwate Prefecture in November 1954, we have estimated the deformation of set net (Fig. 8) from the records shown in Fig. 7.

緒　　言

定置網の網成の状態は潮流の方向，速さ，網糸の重量太さ目合等によつて種々異り網成の良し悪しは漁獲量に大きく影響するものと考えられる。

定置網の網成については今迄にも模型実験或は潜水による観察等多くの報告はあるが吾々は魚群探知機を利用して海上に於て網成の測定を試みたのでその結果を報告する。

測　定　方　法

魚群探知機を測定船（伝馬船）に装備し，ほぼ一定の速さ（0.3～0.5 m/sec）で網の中を適当に選んだコースで切り巻網，箱網等の記録をとつた。現用の魚群探知機でこの種の測定を行うには魚群探知機の性能上測定値に後述のような補正を加える必要がある。

測 定 値 の 補 正

魚群探知機の記録に表われるものは送受波器 O から音波の指向角内にある網地の部分 AB に至る距離である。記録紙上で読み取り得るものはこのうちで O からの最短距離 Z で指向角* を θ，網地の傾角を ϕ とすると

1956 年 10 月 22 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 255 号

* 指向角の尺度としては一般に半減半角で示されているのでこゝでは指向角として半減半角を使用した。しかし実際問題としては多くの問題が残されているので今後尚研究し再吟味する心算である。

(1) $\theta > \phi$ である時はOから網地へ下した法線が指向角内にありこの場合は

$$Z = ON$$

(2) $\theta < \phi$ である時はOから網地へ下した法線が指向角外に出ることになりこの場合は

$$Z = OA$$

である。

ϕ がどこでも $\phi > \theta$ で単調な変化をするような網地の場合には測定点 O_1, O_2, O_3 スに応じて Z_1, Z_2, Z_3…を半経とする円を描き，これらの円の envelope を描いて網成りを求めることが出来る (Fig. 2)。

実際の測定の場合には一般に ϕ が θ より大きいか小さいかは分らぬのが普通である。

今法線が指向角外に出ているものと仮定し記録に表われた Z は OA より得られたとするならば次の如くにして網成を求めることが出来る。

記録上より Z は求め得るし，指向角 θ は分つているものとすると A 点に於ける水深 $y = O'A$ は

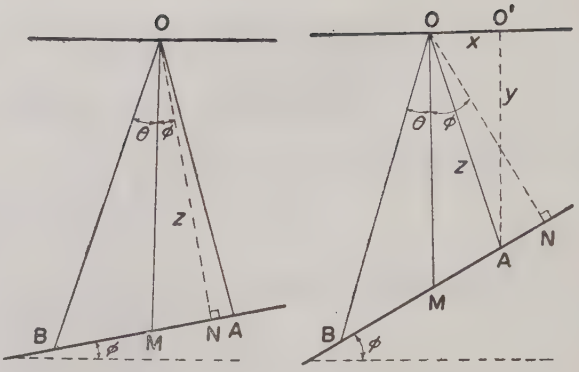
$$y = Z \cos\theta$$

O' を補正測点とすれば O よりの距離 $x = OO'$ は

$$x = Z \sin\theta$$

で表わされる。このようにして測点 O_1, O_2, O_3…に応じ O'_1, O'_2, O'_3, …に於ける網地までの水深 y_1, y_2, y_3, …を知り網成を求めることが出来る。(Fig. 3)。

実際には法線は必ずしも指向角外にあるとは限らないから以上のようにして取扱うと法線が指向角内にあ



(i) $\theta > \phi$ (ii) $\theta < \phi$

Fig. 1. Model diagram between transducer and net bottom
O : Position of transducer.
A, B : Intersecting point between beam edge of ultrasonic wave and net bottom.
M : Point on net intersected by beam center of ultrasonic wave and net botlom.
N : Point intersected by line drawn from O at right angle to net.
θ : Half of beam angle of ultrasonic wave.
ϕ : Angle of declination of net.
Z : The shortst distant transducer O and net A or N.
The same notations are used in Figs. 1～5.

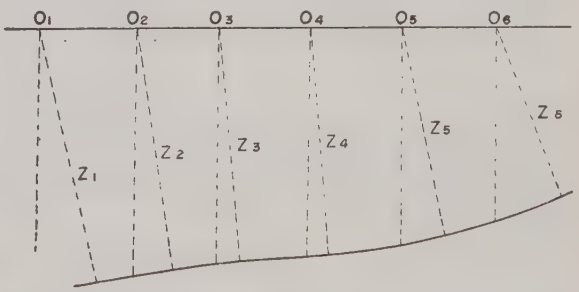


Fig. 2. Method used for tracing deformation of net bottom when ϕ is smaller than θ.

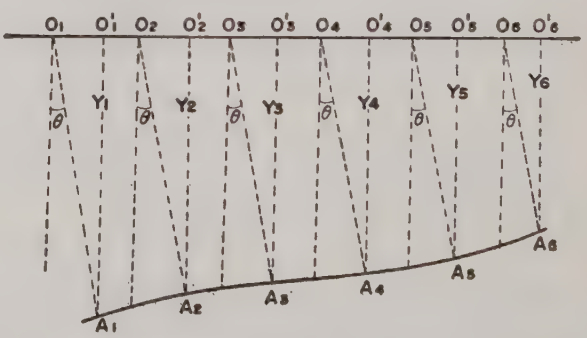


Fig. 3. Method used for tracing deformation of net bottom when ϕ is larger than θ.

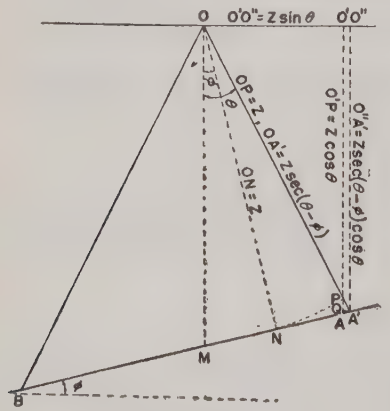


Fig. 4. Model diagram of error when ϕ is smaller than θ.

るときには誤差を生ずる。

Fig. 4 に於いて実際には $x=Z\sin\phi$ に於いて $y=Z\cos\phi$ であるのを $x=Z\sin\theta$ に於いて $y=Z\cos\theta$ となしたための誤差である。

指向角内に於ける MNA は直線をなすものとみなすと点 A に於ける真の水深 $y_T=O'A$ は

$$y_T=O''A'+QA$$

$$=Z\sec(\theta-\phi)\cos\theta+\left\{Z\sec(\theta-\phi)-Z\right\}\sin\theta\tan\phi$$

$$=Z\left\{\frac{1-\sin\theta\sin\phi}{\cos\phi}\right\}$$

と表わされる。

これを $y=Z\cos\theta$ とみなしているのであるから誤差の割合を σ とすると

$$\sigma=\frac{y-y_T}{y_T}=\frac{\cos(\theta-\phi)-1}{1-\sin\theta\sin\phi}$$

となる。

今 $\theta>\phi$, 又 $\pi/2>(\theta-\phi)>0$ であるから $\sigma\leqq 0$, 従つて θ 及び $(\theta-\phi)$ が小さい程 $|\sigma|$ は小さい。θ による $|\sigma|$ と ϕ との関係は Fig. 5 のようになる。

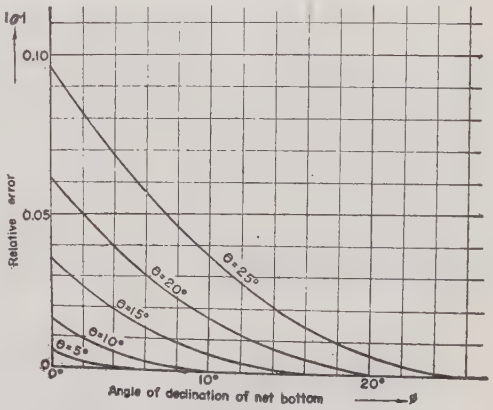


Fig. 5. Relation between $|\sigma|$ and ϕ.

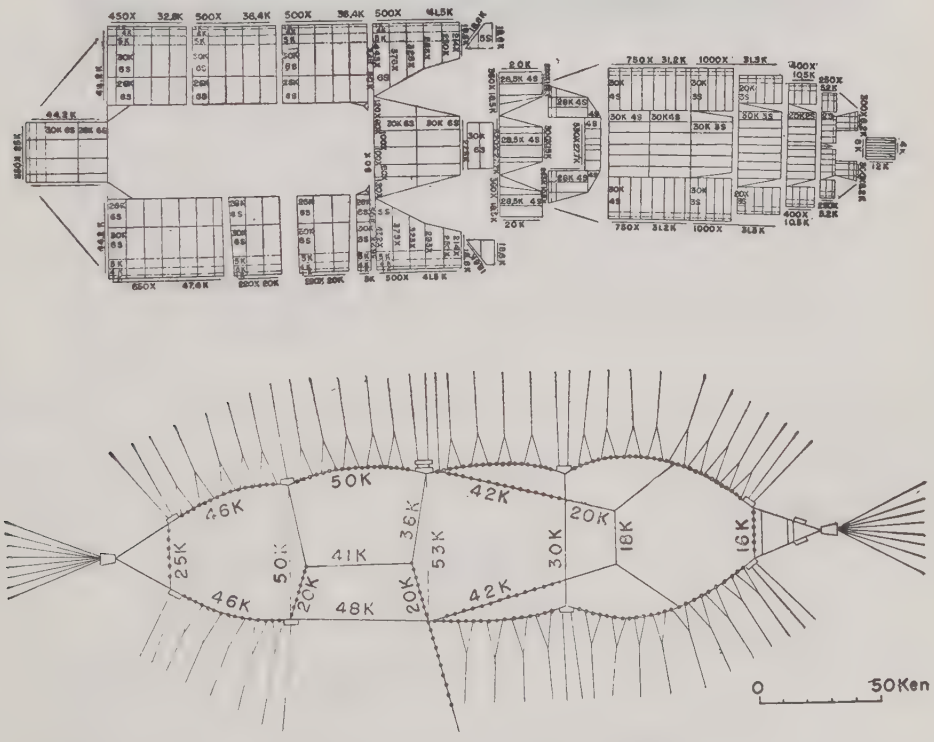


Fig. 6. Structure of set net.
The arabian numberal with K (=Ken≒1.5 m) show the length tc net or rope, ones with X the number of meshes of a strip net, and ones with S (=Sun≒3 cm) the size of mesh.

測定の誤差にはこの他海水の水温塩分濃度等による音波伝播速度の誤差もあるがこれは無視出来る程度のものであるので無視した。又魚群探知機のモーターの回転等の機械的なものから生ずる誤差は測定前後にチェックし更にバーチェックを行い補正した。送受波器を海水中に沈めたゞけの深さは測定値に加算し補正した。又，測定中の船位は出来る丈正確を期するよう努めた。

測　定　結　果

1954 年（昭和 29 年）7 月，8 月及び 11 月に岩手県の 3,4 ケ統の定置網について網成の測定を行つたがこゝでは一例として 11 月 9 日（測定時間：11 時～12 時，気象，海況，：曇，気温 16.0°C，風力1，風向W，流速 0.1 mile/hour，流向 E/N，水温 15.5°C）に行つた小壁ブリ定置網（岩手県気仙郡越喜来村）についての測定結果（使用魚群探知機：日本無線 KK 製 NMD-230 型，指向角 $\theta=15°$ 紙送り速度 20mm/min，測深レンジ＝200 m，円孤式，乾式）について報告する。

小壁ブリ定置網の構造の大略は Fig. 6 に示されている通りで登網の大部分は 1.6 糺のマニラトワインで敷網は無結節，側網は有結節である。箱網の大部分は 1.3 糺のマニラトワインで敷網，側網とも有結節である。

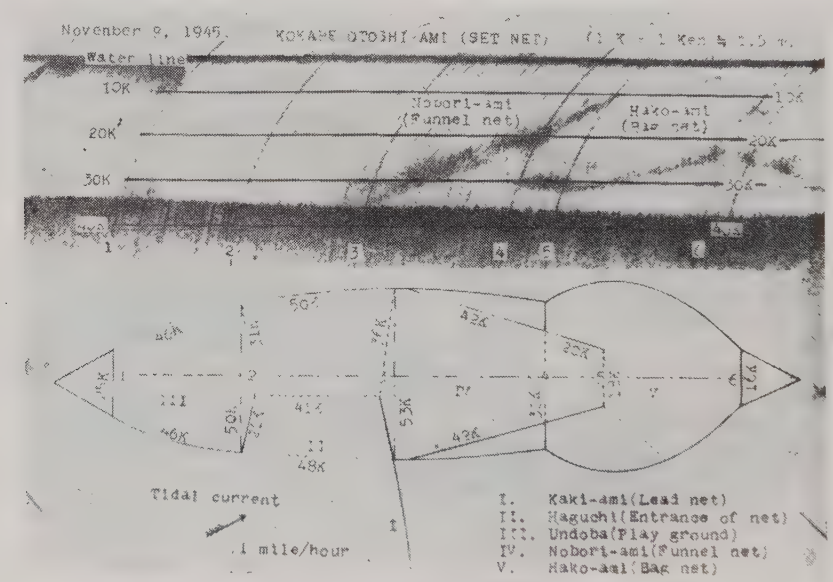


Fig. 7. Record of vertical section of set net by fish finder. 1—6 : Course number.

Fig. 7 に示すように定置網を縦断往復し登網，箱網の記録を前述のような方法でとり，その測定値に補正を加え図示すると Fig.. 8 のようになつた。

Fig. 8 で実線は今回の魚群探知機による測定結果で点線は網当事者がレッド測定及び設計上から想像して

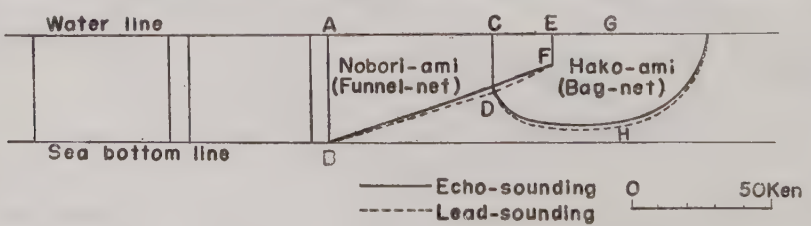


Fig. 8. Deformation of set net.

	A—B	C—D	E—F	G—H
—— : Echo-sounding	36.4K	20.6K	12.7K	32.7K
····· : Lead-sounding	36.5K	21.6K	13.0K	33.0K

いる袋網及び箱網縦断面である。魚群探知機による測定値（補正値）とレッドによる測定値との差は最大0.3～0.4 間程度で魚群探知機による場合の方が浅くなつている。これはレッドを使用した場合は網底にレッドがついても海底測深の場合のようにそのショックがすぐ分らず或程度網底が沈んでからでないと分らぬためであろう。この程度の流速では海上に於ける観察からも又今迄に報告された模型実験等からみても網成の変型のための差とは思われない。

結　　語

今回の実験結果，現用の魚群探知機で定置網の起球を明確に記録し得るし，又測定値に前述のような補正を加えれば充分実用化し得る知見を得た。尚小型の網や網成がひどく悪い場合を考慮すれば指向角 θ は 10° 以内のものを使用すべきであろう。(Fig. 5 参照)。

今回の実験に於いては魚群探知機を利用して網成の測定がどの程度出来るかを試みたので網成と流速及び流向等の関係は今後種々の断面を記録にとり研究する心算である。

本稿を終るに当つて終始御指導を賜つた田内森三郎教授，高山重嶺技官，御校閲下さつた源生所長，栗田技官に深謝の意を表わす。又本実験に協力された漁業者の方々及び東海区水産研究所漁具漁法部員に対し感謝の意を表わす。

尚本実験費の一部は農林省応用研究費によつたものである。

文　　献

実吉．片山，井上：“測深記録と海底地形の対応について”日本音響学会，研究発表会予報 (1953)

橋本，西村，間庭：“魚群探知機の記録像より見た海底地形の忠実性について”，漁船研究技報第 **5** 号 (1954)

宮本：“定置網漁論” (1952)

上原：“魚探機による定置網試験” 三重県水産試験時報 **17** 号 (1953)

川田：“魚群探知機” (1956)

水　産　化　学

CHEMISTRY OF AQUATIC PRODUCTS

魚　介　肉・蛋　白

Muscle Proteins of Aquatic Animals

ビ　タ　ミ　ン

Vitamins

放　射　能　汚　染　魚

Radiologically Contaminated Fish

魚　　介　　毒

Poisons of Aquatic Animals

魚介肉アクトミオシンと色素イオンの結合

右田正男・大竹茂夫
(東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第二十二巻 第四号 別刷
昭和三十一年八月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 22, No. 4, August, 1956

魚介肉アクトミオシンと色素イオンの結合

右田正男・大竹茂夫
(東海区水産研究所)

Combination of Fish Actomyosin with Anionic and Cationic Dyes

Masao MIGITA and Shigeo OTAKE

Combination of fish actomyosins with an anionic dye, methyl orange, and with a cationic dye, methylene blue, was studied by equilibrium dialysis using a filter-shaped dialyser (Fig. 1).

1. The experiments revealed that actomyosins of fishes, differing from the most of grobular proteins, are capable of combining a considrable amount of the both dyes. This seems to be related to a fibrillar structure of actomyosin molecule, and to the fact that hydroxy-amino acid residues are poor in actomyosin molecule.
2. The combining ability of actomyosins varied with kind of fish, and was found in the following order:
   Horse mackerel, squid > carp, goby, for methyl orange;
   Squid, carp > young bass > horse mackerel, for methylene blue.
3. After 3 days storage at 3-5°C., the affinity for methyl orange of squid actomyosin in solution remained unchanged, while freezing of squid meat induced decrease in the binding affinity of actomyosin to methyl orange. Squid actomyosin dissoleved in 6 M urea solution lost the affinity for methyl orange, while in 1 or 3 M solution of urea it retained the affinity though it was lower than in phosphate buffer solution.

It is likely possible to follow denaturation of actomyosin by the change of combining ability with the dyestoffs.

血清アルブミンとメチルオレンジとの結合に関するKLOTZ等の一連の研究の結果，この反応には蛋白に正イオン基の存在することが必要であるが，たゞ存在するというだけでは不充分であつて，その正イオン基は色素イオンが近づきうるような位置にあり，且つ分子内結合等によつてしばられていない自由な状態になければならないと考えられている。[1)2)]

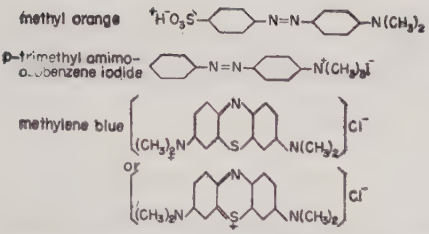
従つて蛋白とイオン性色素との反応をしらべることによつて，蛋白分子内にある近づき易い且つ自由なイオン化基の量を知ることが出来る。しかしてイオン化基は蛋白分子の最も反応性に富んだ基であつて，蛋白の性質に大きな影響を与えるものであるところにこの反応のもつ重要な意義がある。即ちこれによつて種々の蛋白の反応性を比較することが出来るし，又変性によつて蛋白分子の形に著しい変化を来すような場合には，色素イオンとの反応の変化を尺度として変性現象を研究しうる可能性もある。

われわれは魚介肉蛋白の性質の比較やその変性の研究にこの反応を利用出来ないかと考えたが，従来研究されたものは球状蛋白及び羊毛，fibrin 膜等の不溶性糸状蛋白であつて，アクトミオシンのような可溶性糸状蛋白については知られていない。そこでまず 2, 3 の魚介肉を用い，(i) アクトミオシンははたして色素イオンと結合するか，(ii) 球状蛋白と異るアクトミオシンの性質から考えて，反応条件をいかにえらぶべきかを明かにすると共に，(iii) 2, 3 の魚介肉蛋白の色素イオンに対する親和力を比較し，更に (iv) 色素との結合反応を蛋白の変性現象の研究に利用し得るかどうかをしらべた。

アニオン色素としてはメチルオレンジ，カチオン色素としてはメチレン青を用いた。尚この外メチルオレンジに近い構造をもつた p-trimethyl aminoazobenzene iodide を試みたが蛋白とこの色素との結合は全くみられなかつた。

結合量の測定はKLOTZ等の用いている平衡透析法 (equilibrium dialysis) によつた。即ち色素溶液と蛋白

1956 年 6 月 1 日受理 東海区水産研究所業績 B第 240 号



溶液をセロファン膜で界し，両者が平衡に達した後色素溶液の濃度を測定し，一方対照として蛋白を含まないだけでその他は同一条件とした場合の色素溶液の濃度を測定し，両者の差から蛋白と結合した色素量を算出する方法である。

実　験　法

透析器

予備実験によるとセロファンはかなり多量の色素を吸着するので，表面積の僅かの差もかなり大きく影響することになる。そこで表面積を一定にするため Fig. 1 に示すようなロート形の円錐の底面にセロファン紙をはりつけた透析器を試作して用いた。錐面にセロファン紙を密着させるために，底面近くの錐面を溶融したパラフィン中に極めて短時間浸漬してパラフィンを塗り，底面にセロファン紙をはり，その周辺を錐面の上におりまげ，綿糸で数回まいて固くしばる。糸のずれを防ぐために，円錐の底近くに 4～6 ケの突起をつけた (Fig. 1 の P)。糸から上の方に残っているセロファン紙を鋏で切りとり，糸及び円錐面上のセロファン紙に融点 40～50°C のパラフィンを糸によくしみこませるように塗る。更にその上に融点の高いパラフィンを2回塗り，綿糸の部分とセロファンの折り曲げた部分を完全にパラフィンで覆う。セロファン紙は予じめ蒸溜水で 30 分間煮沸した後別の新しい蒸溜水に一夜浸漬したものを用いた。又セロファンをピンとはるためには上記の浸漬したものを半乾きのときに用いるようにした。尚用いたセロファン紙はほゞ均質とみなし得ることは，一枚のセロファン紙から 9 個の切片を切り，夫々前記の如くして作つた透析器を用いてメチルオレンジ溶液（濃度 10×10^{-5} M/L）を溶媒に対し透析し，平衡達成後色素の濃度を測定し，信頼限界 $5.54\pm0.05\times10^{-5}$ M/L（5％）を得たことからわかる。

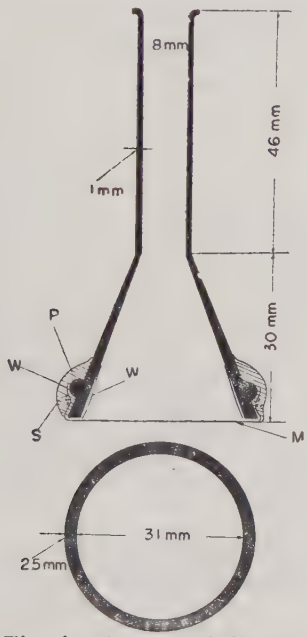


Fig. 1. Filter-shaped dialyser. P, glass pimples to hold on cotton threads; M, cellophane membrane; S, cotton thread; W, paraffin.

透析操作　透析器内に蛋白溶液 5.00 cc を入れ，これを一列の濃度の色素溶液 10.00 cc を入れた管瓶中に夫々浸し，管瓶にはゴム栓を施し，3～5°C の冷室に静置する。透析時間は 70時間[1] とした。尚管瓶底面と透析器のセロファンとが密着しないように直径 3 mm の硝子棒を三角形におりまげたものをしいてその上においた。

色素の結合量及び結合能力の比較。　平衡達成後色素溶液槽中の色素の濃度を比色定量する。（ベックマン DⅡ 型光電比色計，液層 1 cm，室温 23～27°，測定波長，メチルオレンジ燐酸塩緩衝液中では 460mμ，尿素溶液では 470mμ，メチレン青 665mμ）この濃度（〔A〕とする）は結合に与らなかつた色素の濃度である。同様にして対照（色素溶液―蛋白の溶媒系）における色素溶液の平衡濃度を〔A_0〕とすると〔A_0〕―〔A〕から蛋白と結合した色素の量がわかる。この結合量から，各種蛋白の色素に対する結合能力を比較するため色素濃度を広い範囲に亘つてかえて実験し，Klotz[1] に従い，色素濃度〔A〕（対数目盛で表はした）と蛋白窒素 1 mg 当りの色素結合量 r との関係を図示した。

蛋白試料　用いた魚はコイ，マアジ，ハゼ，ヒラメ及びスルメイカであるが，できるだけ新鮮なものを用い肉をとり，細砕し，その 20 g を 200 cc の氷冷した KCl（KCl 0.50 M, $KHCO_3$ 0.03 M, pH 7.3～7.5）で blendor を用いて 10 分間抽出し，これを 4000 回転で 20 分間遠心分離し，上澄液を氷冷蒸溜水で 10 倍にうすめ，再び遠心分離し，沈澱に 2 倍の水を加えて遠心分離し蛋白中の塩類を除く。こゝに沈澱した蛋白を燐酸塩緩衝液（$Na_2HPO_4\cdot12H_2O$, 0.36 M; KH_2PO_4, 0.06M; pH 7.4）に溶解して遠心分離し上澄液を測定試料とした。この試料蛋白はその溶解度からみてアクトミオシンに属するものであるが，魚種によつて夫々特異性をもつた複雑なものと考えられる。試料をとかすのに燐酸塩緩衝液を用いたのは Klotz のアルブミンについての結果では燐酸イオンは色素と蛋白の結合を妨げることがもつとも少いとされているからで

ある。[3]

尚透析に長時間を要するので，その間に蛋白の変性することを考えに入れねばならないが，コイについては 5°C 附近の冷室及び 20°C 附近の室温で本実験を行つても，またイカについては後記のように試料溶液を3日間低温に放置したものについても色素結合量に差が認められなかつた。

実験結果及び考察

1. 魚介肉アクトミオシンと色素イオンの結合

魚介肉アクトミオシンがどの程度色素と結合し得るか，また魚種によつて結合能力が如何に変るかを，メチルオレンジ及びメチレン青についてしらべ，Fig. 2 a, b 及び Fig. 3 に示す結果を得た。供試魚の種類及び経歴は次のようである。

Table 1. Fishes used in the experiments.

Name of fish	No. of figure	State of sample	Place of sampling	Date
スルメイカ Squid (*Ommastrephes sloani pacificus*)	Fig. 2a (1)	Survived	Manazuru	10, Sept. '53
〃 〃	Fig. 2a (2)	〃	〃	3, Jul. '54
マアジ Horse mackerel (*Trachurus trachurus*)	Fig. 2b	Few hours after death	〃	7, Jun. '54
コイ Carp (*Cyprinus carpio*)	〃	Survived	Tokyo	14, Jul. '54
ヘゼ Goby (*Acanthogobius flavimanus*)	〃	〃	Tokyo Bay	9, Sept. '54
コイ Carp	Fig. 3	〃	Tokyo	15, Jul. '54
スルメイカ Squid	〃	〃	Manazuru	10, Sept. '54
セイゴ Young bass (*Lateolabrax japonicus*)	〃	〃	Tokyo	9, Nov. '54
マアジ Horse mackerel	〃	Few hours after death	Manazuru	, Jun. '55

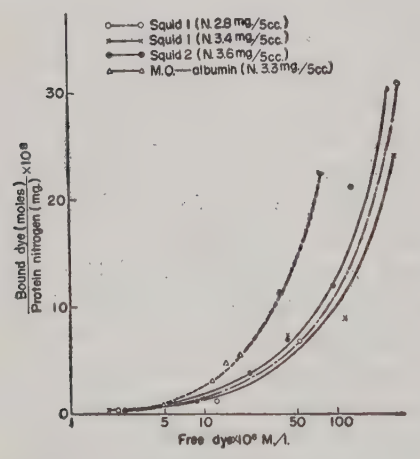

Squid 1 (N. 2.8 mg/5cc.)
Squid 1 (N. 3.4 mg/5cc.)
Squid 2 (N. 3.6 mg/5cc.)
M.O.—albumin (N. 3.3 mg/5cc.)
Bound dye (moles) / Protein nitrogen (mg.) ×10⁶
Free dye×10⁶ M/l.

Fig. 2. a Binding of methyl orange by squid actomyosin and bovine serum albumin in phosphate buffer at pH 7.4.

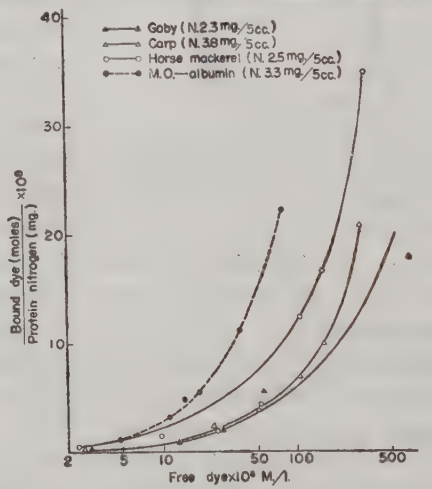

Goby (N. 2.3 mg/5cc.)
Carp (N. 3.8 mg/5cc.)
Horse mackerel (N. 2.5 mg/5cc.)
M.O.—albumin (N. 3.3 mg/5cc.)
Bound dye (moles) / Protein nitrogen (mg.) ×10⁶
Free dye×10⁶ M/l.

Fig. 2. b Binding of methyl orange by actomyosins of horse mackerel, carp, goby and bovine serum albumin in phosphate buffer at pH 7.4.

Klotz[4] の試みた約 15 種の球状蛋白の中，7 に近い pH でメチルオレンジと結合したものは血清アルブミンと β-ラクトグロブリンのみで，カチオン色素と結合したものは殆んどないといわれるが，Fig. 2 及び 3 に見られるように，用いた魚肉及びイカ肉アクトミオシンは多くの球状蛋白と異り明かにメチルオレン

ジともメチレン青とも結合する。血清アルブミンの場合に比べるとメチルオレンジとの結合は少いが，明かに結合は認められる。一方血清アルブミンとメチレン青との結合はごく少いが，アジ以外の供試魚肉アクトミオシンはメチルオレンジと同じ程度或いはそれ以上の結合を示している。

球状蛋白はその構造からいつて糸状蛋白よりも表面が小さく且つ分子内結合をおこし得る機会が多い。従つてそれだけ色素との結合の機会は少いわけである。アクトミオシンがメチルオレンジ及びメチレン青の何れとも結合し得るのは糸状の構造をもつていることもその原因の一つと考えられる。糸状蛋白である羊毛[5]及び fibrin[6] 膜がカチオン色素ともアニオン色素とも結合する事実[7]はこの考えと一致する。

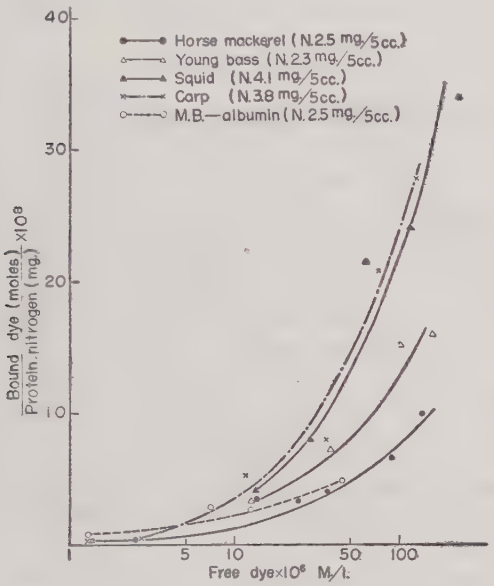


Fig. 3. Binding of methylene blue by actomyosins of carp, squid, young bass, horse mackerel and bovine serum albumin in phosphate buffer at pH 7.4.

次に考えられる原因はアクトミオシンと Klotz 等の用いた球状蛋白との極性アミノ酸残基の組成の相異である。Klotz[8]等はγ-グロブリンがきわめて多量のリジン，アルギニン，ヒスチヂンを含んでいながらメチルオレンジと結合しないのは hydroxyamino 酸残基が多いのでカチオン基はこの OH 基と分子内結合をしているためではないかといつている。更に又用いた蛋白のすべてがカチオン色素と結合し難いのは，この OH 基が酸性アミノ酸残基の COO^- と特に強い水素結合を作るためではないかとも想像している。アクトミオシンが血清アルブミン，γ-グロブリン等と異り COO^- 基に比し OH 基の少いという事実(Table 2)は Klotz の仮説からいつてもアクトミオシンがメチレン青と結合しうることゝ関係があるように思われる。

次に魚種別による色素結合力の差については，試料魚の生前死後の条件の相異，個体差等を考えねばならぬので一般的にいうことは勿論出来ないが，この実験の結果については Fig. 2, a, b と Fig. 3 から大体次の関係がうかがえる。

メチルオレンジに対し，アジ，イカ＞コイ，ハゼ

メチレン青に対し，　イカ，コイ＞セイゴ＞アジ

Table 2. Polar amino acid composition of some proteins.[8]

Protein	(Based on weight 10^5g. for each protein.) Sum of hydroxy side chains	Sum of carboxyl side chains	Sum of cationic side chains
Bovine albumin	128	133	145
β-Lactoglobulin	118	141	105
γ-Globulin	216	67	99
Insulin	150	63	72
Myosin[9]	97	132	121

尚 Fig. 2a は異る海域でとられたスルメイカについてメチルオレンジに対する結合力が大差ないことを示している。

2.　蛋白の変性と色素結合力の変化

色素との結合反応を蛋白の変性現象をしらべる尺度として用いうるか否かをみるため，ごく新鮮なスルメイカ（東京中央市場で入手）からとつた肉を用い，（i）直ちに抽出したアクトミオシン，(ii)（i）の抽出液を 3～5°C に 3 日間放置したもの*，(iii) 燐酸塩緩衝溶液のかわりに夫々 1, 3, 6 M の尿素溶液にとかしたもの，(iv) 肉を直ちに急速に凍結して 1 日放置後抽出したアクトミオシンについてメチルオレンジの結合をしらべ Fig. 4 及び 5 の結果を得た。

* この際沈澱の生成はみられなかつた。

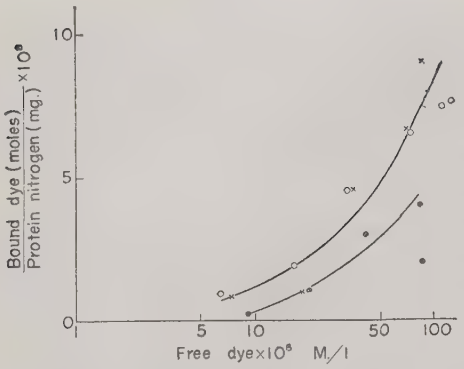


Fig. 4. Binding of methyl orange by squid actomyosin in phosphate buffer at pH 7.4.
×—actomyosin extracted from fresh muscle,
●—actomyosin extracted from frozen muscle,
○—actomyosin stored for 3 days at 3～5°C. in solution.

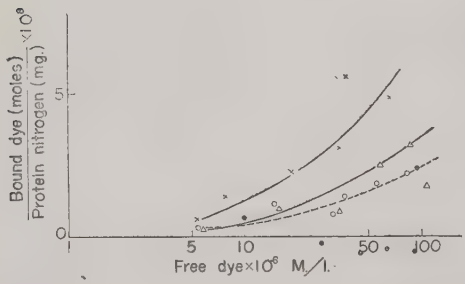


Fig. 5. Binding of methyl orange by squid actomyosin in phosphate buffer at pH 7.4 and in urea solutions at pH 7.8.
×—phosphate buffer (N. 3.5mg./5cc.)
●—6 M urea (N. 3.5mg./5cc.)
△—3 M urea (N. 3.5mg./5cc.)
○…1 M urea (N. 3.5mg./5cc.)

即ち溶液状のアクトミオシンは放置によつてメチルオレンジに対する結合力はかわらないが，尿素処理によつては 1 及び 3 M では結合力を減じ，更に 6M では全く結合がみられず，肉を凍結すれば抽出される蛋白の結合力は減ることがわかる。筋肉の凍結により塩溶性蛋白の減少することはよく知られている事実であるが，この実験によつて単に塩溶性蛋白の量が減少するだけでなく，その性質も少くともメチルオレンジとの結合に関する限りはちがつてくることがわかる。

反応の本質については不明の点の方が多いが，とにかく蛋白の変性を現象的に追う尺度として色素との結合反応を利用し得る可能性はあると思う。

摘　　要

透析平衡法によつて魚介肉アクトミオシンとアニオン色素メチルオレンジ及びカチオン色素メチレン青との結合をしらべた。

1. 透析のさい膜の面積を一定にするため Fig. 1 のようなロート形透析器を考案した。

2. 魚介肉（アジ，コイ，ハゼ，セイゴ，スルメイカ）アクトミオシンは多くの球状蛋白と異り，メチルオレンジともメチレン青ともよく結合する。これはアクトミオシンが糸状の構造をもつていること，及び OH を含むアミノ酸残基の比較的少いこと（Table 2）と関係があるらしい。

3. 魚種によつて結合力に差がみられる。メチルオレンジに対しては，アジ，イカ＞コイ，ハゼ，メチレン青に対しては　イカ，コイ＞セイゴ＞アジの順となつた。

4. イカ肉アクトミオシンの溶液は 3 日間 3～5°C に放置してもメチルオレンジの結合量は変らぬ。アクトミオシンを尿素溶液にとかすと，1 及び 3 M では結合量を減じ 6M では全く結合しない。又凍結した肉から抽出したアクトミオシンも結合量が減る。即ち色素との反応によつて蛋白の変性を現象的に追うことが出来そうである。

文　　献

1) I. M. Klotz, F. M. Walker, and R. B. Pivan : *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1486 (1946).
2) N. Neurath and K. Bailey : "The Proteins" Vol. I. Part B, Academic Press Inc., Publishers New York, (1953), p. 773—789.
3) I. M. Klotz and J. M. Urquhart : *J. Phys. and Colloid. chem.* **53**, 100 (1949).
4) I. M. Klotz and J. M. Urquhart : *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1597 (1949).
5) N. Neurath K. Bailey : "The Proteins" Vol. I. Part B, (1953), p. 770.
6) M. L. Anson, K. Bailey and J. T. Edsall : "Advances in Protein Chemistry" Vol. IV Academic Press Inc., Publishers New York, N. Y. (1948), p. 70.
7) N. Neurath and K. Bailey : "The Proteins" Vol. I. Part B, (1953), p. 788.
8) ————; ibid., p. 789
9) F. Haurowitz : "Chemitry and Biology of proteins" Academic press Inc., Publishers New York, (1950), p. 32.

乾燥による魚肉蛋白質の変性について

右田正男・松本重一郎・最首とみ子*
(東海区水産研究所)

On the Denaturation of Fish Muscle Proteins by Dehydration

Masao MIGITA, Juichiro J. MATSUMOTO and Tomiko SAISHU

Denaturation of muscle proteins during dehydration process of flatfish and squid was studied by following the change of solubility.

In the course of dehydration, pieces of muscles were taken at intervals, extracted, and the salt-extractable proteins (L), the myosins (M), the non-myosins ($N=L-M$), and the water-extractable proteins (S) were determined (Figs. 1~10).

Both in muscles of flatfish and of squid, the salt-extractable proteins and the myosins decreased in parallel to the dehydration (Figs. 3 and 7), but the non-myosins kept a constant level throughout the procedure (Figs. 4 and 8).

The amount of the water-extractable proteins of flatfish showed no change on dehydration, being almost equal to the non-myosins (Fig. 4). In the case of squid, however the water-extractable proteins which originally amounted to 50 % of total proteins, suddenly dropped down to 6~9 %, when some 40 % of moisture was removed from the muscle (Fig. 9).

The streaming birefringence which was found in the salt-extracts of flatfish and squid, and in the aqueous extracts of squid, failed to be detected in those of dried muscles, by the apparatus used here, while it was observed in the control groups.

It seems most probable that, on dehydration of muscle of flatfish or squid, the myosins are readily denatured, while albumins remain native.

魚肉の乾燥の過程に於ける蛋白の変化について，原[1]はイワシ肉及びイカ肉の可溶性窒素と熱凝固性窒素が乾燥によって減少することを報じ，平野[2]は噴霧式急速乾燥法によって所謂鮮肉性魚粉即ち蛋白の変性を防いだ魚粉の調製について研究し，また秋場[3]は魚肉中の結合水の脱水による変化について発表した。

われわれは次のような方法を用いて肉中の未変性の蛋白を抽出定量し，或は更に分劃定量を行うことによって魚介肉の乾燥過程における蛋白の変化を追跡しようとした。この際抽出及び分劃には DYER ら[4]の方法を簡略化し，かつ一部の実験条件に改良を加えた。即ちまず肉を 5% NaCl 水溶液 (pH 7.2~7.3 イオン強度，$I=0.88$) で1回抽出し，溶出する蛋白を塩溶性区蛋白 L とし，これを後記の如くミオシン区蛋白 M と非ミオシン区蛋白 N に分け，又別に水で抽出される分劃を水溶性区蛋白 S とし，魚肉の脱水がこれら蛋白分劃に及ぼす量的変化を追求した。もし抽出が充分に効果的に行われたならば，肉中の未変性の蛋白はすべて L に含まれ，その中筋肉の構造蛋白質であるミオシンとアクトミオシン等ミオシン系蛋白の殆どすべては M に，筋肉の肉漿蛋白質であるミオゲン，ミオアルブミン等のアルブミン系蛋白及びグロブリン X** は N に含まれ，また S にはこれらのアルブミン系蛋白 (以下すべてグロブリン X を含めることとする) のみが溶出するものと期待される。従って S の量は N の量にほゞ等しくなることが予想される。但しイカ肉ではミオシン区蛋白 M の一部が水に溶出し，$S \gg N$ である点が異る[5]ので，この点に注意しつつ S の量的変化をも併せ観察した。

実験材料には肉中の他の成分の影響をなるべくさけるため，白身で脂肪が少く，かつ新鮮な試料の入易い

1956 年 8 月 8 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 251 号

* 旧姓 新井，現所属 西海区水産研究所

** グロブリン X はその名の如く厳密にはグロブリンであるが，水によって容易に抽出されるから本報ではアルブミン系蛋白なることばに含まれるものとして取扱った。

ものとしてヒラメ *Paralichthys olivaceus* Temminck et Schlegel を選び，また特にスルメイカ *Ommastrephes sloani pacificus* Steenstrup（以下すべてイカとよぶ）を試料に加えたのは，それが本邦の素干品材料として最も重要であり，かつその肉蛋白が一般の魚肉と著しく異っている[5)6)]からである。

実　験　法

試　料　いずれも東京中央魚市場で入手し，ヒラメは死後数時間以内のもの，イカは漁獲後 1～2 日間氷蔵されたと推定されたものであつた。

脱　水　ヒラメ肉から厚さ 2～3 mm 約 5 g の切身数片を作り，一つ一つを秤量後 2 群に分け，夫々をガラス枠に糸を張つた網棚上にならべ，1 つは脱水群として底部に P_2O_5 をいれた大型乾燥器に，1 つは対照群として水をいれた器に収め，冷所（5～10°C）に放置し，時間の経過に伴つて各容器から順に 1 片づつの試料をとり出し，秤量して脱水度を求めてから抽出を行つた。

イカ肉は表面から 2 層目までの皮を剝ぎ，脱水を速かにするために 3～4 mm の太さのうどん状に短く切り，その約 5 g づつを 1 束としたものを数個つくり，これをヒラメ肉の場合と同様に脱水群と対照群とに分けた。但しこの際脱水群は常に減圧状態に置いて脱水を促進した。

抽出と分析

i) 塩溶性区蛋白（*L*）　試料魚肉を乳鉢ですり潰し（イカ肉の場合は 1 g の石英砂を加えた）予め氷冷した Dyer ら[4)]の 5% NaCl 水溶液（0.02 M $NaHCO_3$ を含み HCl にて pH 7.2～7.3 に合せた，I=0.88）200 m*l* を加え，手製のブレンダー[7)]を用い，氷水の外浴で冷しながら 10 分間抽出し，4,000 r.p.m. で 20 分間遠心分離し，上澄中の蛋白濃度を定量し塩溶性区蛋白 *L* とした。

ii) ミオシン区蛋白（*M*）　上の抽出液を I=0.05 となるように水で稀釈し，pH 6.8 に合せ，14～20 時間冷蔵の後 4,000 r.p.m., 30 分間の遠心分離で沈澱を集め，0.1 N NaOH に溶し，一定容として蛋白を定量し，ミオシン区蛋白 *M* とした。但しこの研究の初期に行つたヒラメ肉の場合（Fig. 3）には Dyer ら[4)]にならい抽出液を 10 倍に稀め，即ち I: 0.088, pH 7.2 でミオシンを沈澱せしめたが，同一種，同一条件の魚肉の抽出液からのミオシンの回収率は I=0.05 の場合の方が若干勝れているらしい。いずれの場合にも Smith[8)], Dyer ら[4)]の行つたような回収率に対する補正は行わなかつた。

iii) 非ミオシン区蛋白（*N*）　上の実験値より $N=L-M$ として算出した。

iv) 水溶性区蛋白（*S*）　魚肉を乳鉢ですりつぶし，200 m*l* の冷蒸溜水を加え，i) と同様に抽出定量した。

これらの溶液の蛋白濃度を定量するには常に biuret 法[9)]を用い，ときどき半微量 Kjeldahl 法を併用して補正を加えた。試料魚肉は乳鉢で磨砕し，50 倍量の水に懸濁し，三塩素酢酸を 5% の濃度となるように加え遠心分離した沈澱を 5% 三塩素酢酸で一度洗滌し Kjeldahl 法によつて定量して単位量の肉中の全蛋白質を求めた。そして上記の各蛋白分劃量はこれに対する百分比で表した。

流動複屈折（SB）　岡田ら[10)]によって報告された装置を用いた。

実　験　結　果

この報告には代表的な実験例のみを示すが，各例とも数回の実験をくり返して本質的に同じ結果がえられている。

ヒラメ肉　7 月 8 日入手した魚よりえられた pH 6.4，全 N 3.66%，全蛋白 21.0%，水分 75.4% の肉を用いて実験した結果 Fig. 1～4 がえられた。この際肉ははじめ柔く白色で僅かに透明であつたが，脱水が進むにつれて次第に黄色味と透明度を増し，遂には淡褐色で強靱な質の乾物となつた。脱水群では実験の終りまで腐敗を示さなかつたが，対照群の試料は 76 時間後にはやゝ腐敗臭を発した。

イカ肉　7 月 11 日に入手した個体よりえられた pH 5.8，全 N 3.04%，全蛋白 13.4%，水分 79.2% の肉を用いて実験の結果 Fig. 5～8 がえられた。また Fig. 9 は pH 5.9，全 N 2.79%，全蛋白 13.3%，水分 78.0% なる別の試料を用いて 9 月 3 日に実験した結果である。この際の脱水の速さは Fig. 5 よりやゝ遅かつたが大差はなかつた。肉ははじめ白色不透明で柔軟であつたが，脱水が進むと共に透明度を増

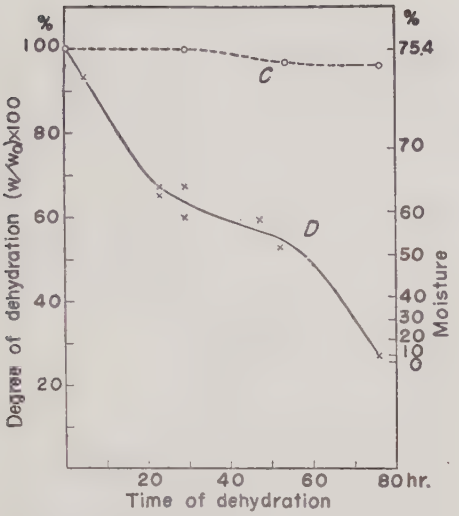


Fig. 1. Rate of dehydration of flatfish fillets.
D : Dehydrated (on P_2O_5) ;
C : Control (on water).
W_0 : Initial weight of fillet ;
W : Weight immediately before analysis.

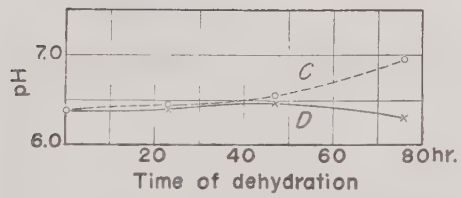


Fig. 2. Change of pH value of flatfish fillets.

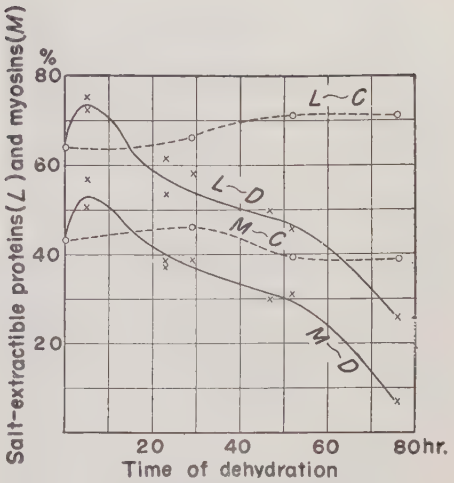


Fig. 3. Change in solubility of flatfish fillets on dehydration (a).
L : Salt-extractable proteins ; M : Myosins ;
D : Dehydrated ; C : Control.

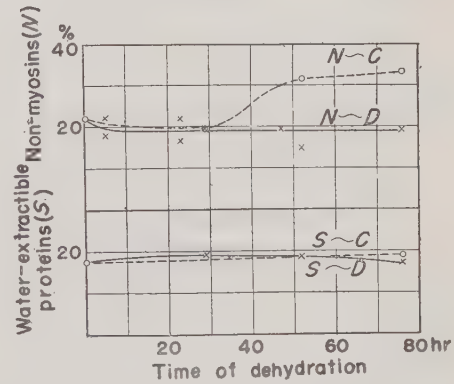


Fig. 4. Change in solubility of flatfish fillets on dehydration (b).
N : Non-myosins ($=L-M$) ;
S: Water-extractable proteins.

し，24 時間後には僅かに白色がかつた透明さをもつ淡い飴色となつて，硬いながら屈曲性のある美しい乾物となつた。対照群では 24 時間後よりイカ臭が，48 時間後より腐敗臭が認められた。

なお脱水群ではヒラメ肉でもイカ肉でも塩類抽出液及び水抽出液の SB が認められぬに反し，対照群ではヒラメ肉の水抽出液の他は SB がいつも認められた。

考　　察

この実験に於てヒラメ肉の場合もイカ肉の場合も 72～76 時間後の対照群に於ては腐敗が起つたので，これらは論議の対象から除いた。

1) Fig. 3 によればヒラメ肉の脱水が進むに従つて塩溶性区 L とミオシン区 M の量が減少しているが，L と M の曲線は互に平行的で，いゝかえれば Fig. 4 の如く非ミオシン区 N の量は脱水群でも対照群でもあまり大きな変化が認められない。また Fig. 4 に示す如く水溶性区 S は脱水群に於ても対照群に於ても殆ど一定である。

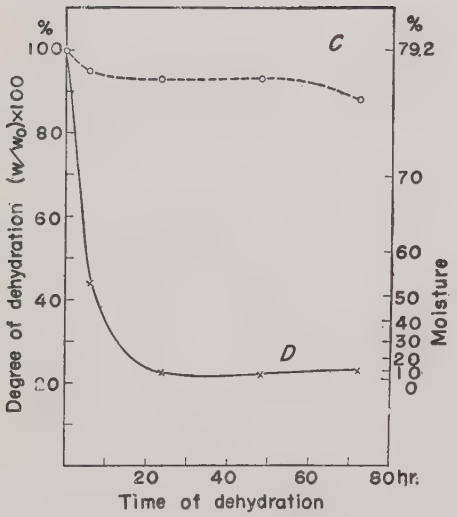


Fig. 5. Rate of dehydration of squid fillets.
D : Dehydrated ; C : Control.

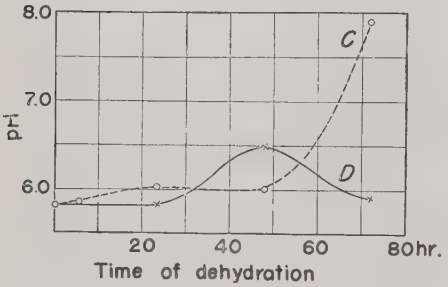


Fig. 6. Change of pH value of squid fillets.

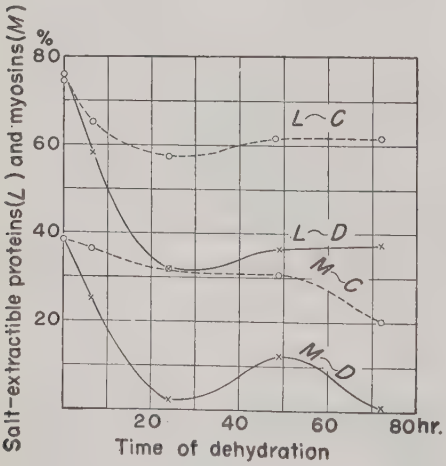


Fig. 7. Change in solubility of squid fillets on dehydration (a). *L* : Salt-extractable proteins ; *M* : Myosins.

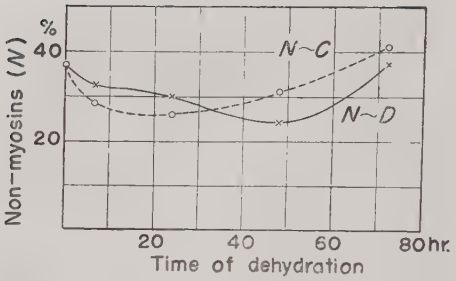


Fig. 8. Change in solubility of squid fillets on dehydration (b).
N : Non-myosins.

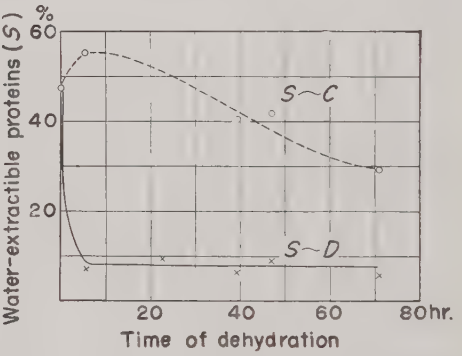


Fig. 9. Change in solubility of squid fillets on dehydration (c).
S : Water-extractible proteins.

これらのことよりヒラメ肉中の蛋白質の中脱水の影響によつて変性したのは，主としてミオシン系蛋白であつて，アルブミン系蛋白は大きな影響をこうむらなかつたと推定される。

参考のため肉の脱水率と各蛋白分劃との関係をみるに Fig. 10 (a) に示すように上記のことが確認され，而もミオシン区 *M* の減少よりうかがわれるその変性は肉の脱水率に比例することがわかる。

さて Fig. 4 に於て水溶性区 *S* より推定されるアルブミン系蛋白の量は 17～19 % であるのに反し，非ミオシン区 *N* は対照群で 19～21 %*，脱水群では 15～22 % であつて，これらの量は実験誤差の範囲内でほゞ等しいとみられる。

S 及び *N* のこれらの値は肉中のアルブミン系蛋白量の目安となるが，後者の真の値はどれだけであろうか，別報[11]の如くこゝに用いたような条件によつて魚肉をたゞ一回抽出しただけでは肉中の蛋白分劃量の相対的比較をすることはできるが，絶対値に

* 前記の 76 時間後の結果の外，この際には 52 時間後の結果も特異な値と考えて除外した。

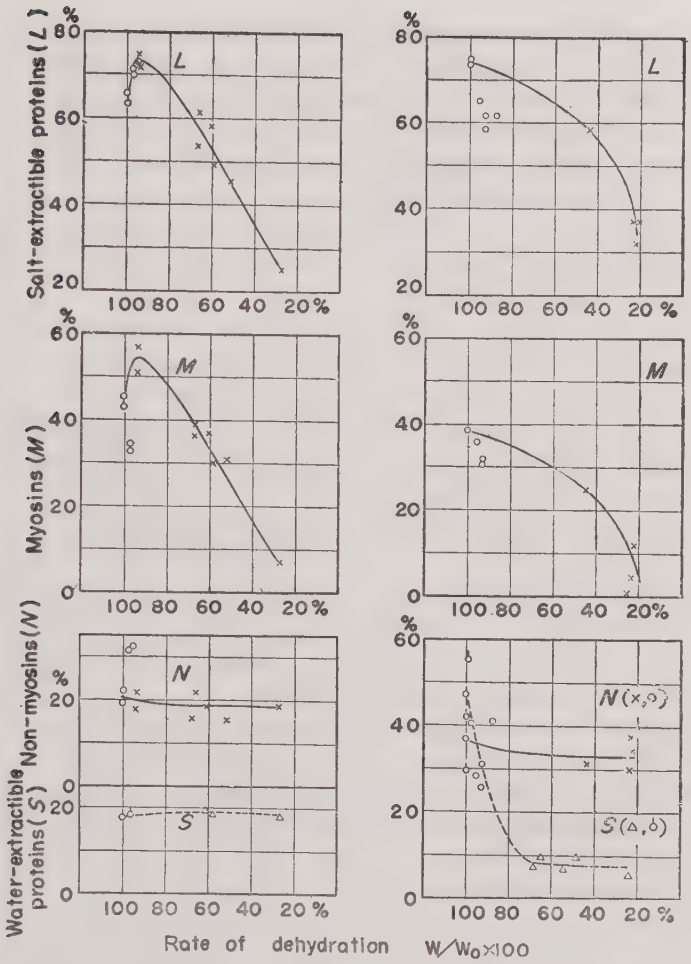


Fig. 10. Change of protein fractions of flatfish and squid fillets as the function of the rate of dehydration.
×, △: Dehydrated on P_2O_5 ; ○, △ : Control.

ついては若干の実験誤差を免れることはできない。それ故こゝではこのヒラメ肉中に含まれたアルブミン系蛋白の量は約 20 % であつて，水抽出に於てはこれが S として定量され，一方塩類溶液による抽出に際しては L の一部として抽出され，M が沈澱するときには上澄中に残存して N として定量されることを推定するに止める。

2) Fig. 7 及び Fig. 10 (b) によれば，イカ肉が脱水されると塩溶性区 L とミオシン区 M に平行的な減少が認められるから，ヒラメ肉の場合と同じように脱水の影響によつて変性するのは主にミオシン系蛋白であるといゝうる。

然るに Fig. 8 の非ミオシン区 N と Fig. 9 の水溶性区 S とに示される曲線はヒラメ肉の場合と若干異つている。即ち N は脱水群も対照群も 24～36 % の間に変動するに対し，S では N との間の個体差も考慮に入れねばならぬが，対照群で 40～55 % の間に変化し，脱水群では鮮肉中の水分の 40 % を失うと 6～9 % に減つている。従つてヒラメ肉に見られたような N と S との一致は認められない。ヒラメ肉の場合には前記の如く S も N もアルブミン系蛋白量の近似値を与えたのであるが，イカ肉では結果の解釈は簡単でない。

イカ肉のミオシン区 M の沈澱率は試料肉の鮮度，分析時の諸条件によってかなりの変化を示し[12]，沈澱が不完全となり易く，従って N は多い目に出易いことが知られている。夏期に行われたため実験試料が入手されるまでに肉中で変性の起る可能性のあつたこの実験では，N の中に未だいくらかのミオシン系蛋白が含まれて居り，アルブミン系蛋白の真の量は恐らく N の実験値 24～36 % よりも下廻るものと考えられる。然しながら脱水によるミオシン区 M の急激な変化に比べれば N の変動は少いから，やはりアルブミン系蛋白が塩類溶液によつて抽出される性質は脱水の影響を受けることが少いのであろうと推定される。

また前記の如くイカ肉の水抽出液にはミオシン系蛋白が溶出すること[5]が知られて居り，この実験でも対照群の水抽出液には常に SB が認められてこれを裏書きしているので，肉中のアルブミン系蛋白の量は対照群の S の実験値よりも少いことは明らかである。

脱水群の S の値は 6～9 % で甚だ少く，かつ SB も消失しているから前記のミオシン系蛋白は脱水群では全く水に溶出しないと考えられる。イカ肉について別にえられた多くの分析値からもこの値はイカ肉のアルブミン系蛋白の量よりはかなり少いと考えられるので，イカ肉の場合には脱水によつてアルブミン系蛋白の一部もまた水に溶解し難くなつたと推定される。但し脱水されたイカ肉を水の如き弱溶媒で抽出するときには抽出が不完全となり易いことが経験されているから，果してアルブミン系蛋白が変性したのか，或は物理的に抽出され難くなつたのかは吟味の余地がある。

3) なおヒラメ肉でもイカ肉でも脱水群の塩類抽出液の SB が認められなくなつた。この SB を示す本体はミオシン系蛋白であると考えられるが，われわれの用いた光学的装置の性能からみて上記の SB の消失は塩類抽出液中のミオシン系蛋白の減りに起因するとして一応説明できる。しかし脱水群で塩類抽出液中にまだかなりの量のミオシン区蛋白が残つている中に SB が認められなくなることを考慮すれば，脱水後に塩類抽出液に溶けているミオシン系蛋白が脱水前のものと同じものであるか，或は同じ状態のものであるかの疑問が残るが，この点についてはなお実験的に検討せねばならない。

4) 魚肉のアルブミン系蛋白が脱水に際しても未変性（native）のまゝで保存されることは魚粉の性質の製法による差異に関して示唆に富んだ説明を与える。例えばわれわれは煮熟した後に乾燥した通常の魚粉に比べて，生肉を有機溶剤で脱水した魚粉の方が吸水し易いことを経験したが，前者に於ては蛋白がすべて熱変性を起しているのに反し，後者に於てはかなりの量の蛋白が未変性のまゝ，或は軽度の変性を受けたまゝで残つているのではないかと考えることができる。そしてこの部分は恐らく主としてアルブミン系蛋白よりなるであろう。これらの考えは魚粉や乾製品の製造技術上に重要な示唆を与えるであろう。

またイワシ肉を砕いて作つた乳状液の噴霧乾燥によつて調製された平野[2]の「鮮肉性魚粉」では，全凝固性窒素の中約 15 % が 1M 食塩水に可溶である。この値はイワシ肉中にはじめから存在するアルブミン系蛋白の量に相当すると思われるから，平野の鮮肉性魚粉に於てはアルブミン系蛋白が変性せずに残つたものと思われる。

5) こゝに注目すべきはイカ肉の水溶性区 S が脱水によつて急に減少した後にも，塩溶性区 L に著しい減少を起さず，かなりの量のミオシン区 M が抽出液中に見出されることである（Fig. 7～9）。このことはイカ肉のミオシン系蛋白は脱水によつて 2 段階的に変性し，はじめ水に不溶性となり，次で塩類溶液に対する溶解度を失うことの示唆を与える。

6) 要するに魚肉蛋白の中で脱水によつて最も変性を受け易いのはミオシン系蛋白である。これは[illegible]の凍結[9][13][14]，或は塩蔵[15]の際に認められる事実と一致する。Bull[16]はミオシンのような糸状の蛋白分子が脱水されるときは蛋白分子が互に広い面で接し合うことができるので，分子間結合を起し，溶解し難くなると考えている。魚肉の乾燥に際し蛋白の可溶性の減りとして現れ，変性とみなされた現象にもこのような分子間の凝集が与つていることは充分考えられるが，この点については今後の実験的研究の余地がある。

要　　約

1) 魚介肉乾物の肉質の変化は肉中の蛋白質が脱水によつて変性をうけることに関係深いと考えられたので，以下の方法によつて脱水時の蛋白の変性をしらべた。

2) ヒラメ肉又はスルメイカ肉を切身とし，乾燥器中に置いて低温で脱水し，脱水に伴う塩溶性区蛋白

L，ミオシン区蛋白 M，非ミオシン区蛋白 N，及び水溶性区蛋白 S の量的変化を追跡し，脱水をうけない対照群の変化と比較した（Fig. 1～10）。

3) ヒラメ肉，イカ肉とも脱水の進むと共に塩溶性区 L とミオシン区 M は減少するが非ミオシン区 N は殆ど増減がなかつた。

4) ヒラメ肉の水溶性区 S は脱水によつても変化せず，非ミオシン区とほゞ等量であつた。イカ肉の水溶性区 S ははじめ多量であつたが，水分の 40％ が失われるや否や急に減少した。

5) 以上の事実よりヒラメ肉及びイカ肉が脱水されるとき，肉中の諸蛋白質の中で最も著しい影響を受け，溶解性を失うのはミオシン系蛋白であつて，アルブミン系蛋白のこうむる影響は比較的少いことが推論された。

文　　献

1) 原　徹一：栄研報．**2**，451～61 (1928)．
2) 平野　弘：水試報告，No. 12，55～91 (1942)．
3) Akiba, M.：*Bull. Fac. Fish., Hokkaido Univ.*, **2**, 239～61 (1952)；秋葉　稔：日水会誌，**20**，937～40 (1955)．
4) Dyer, W. J., French, H. V. and Snow, J. M.：*J. Fish. Res. Bd. Can.*, **7**, 535～93 (1950)．
5) Migita, M. and Matsumoto, J. J.：日水会誌，**20**，641～52 (1954)．
6) 右田正男：日水会誌，**18**，558～68 (1953)．
7) 松本重一郎：化学の領域，**9**，58～9 (1955)．
8) Smith, E. C.：*J. Soc. Chem. Ind.*, **53**, 351～4T (1934)．
9) 松本重一郎，金光庸俊：日水会誌，**21**，284～8 (1955)．
10) 岡田　稔，多田節子：日水会誌，**20**，224～31 (1954)．
11) 右田正男，松本重一郎：日本水産学会中国四国支部大会発表，1955 年 10 月 23 日．
12) 右田正男，松本重一郎，青江憲道，新井とみ子：日本水産学会年会発表，1955 年 4 月 5 日．
13) Reay, G. A. and Kuchel, C. C.：*Rept. Food Inv. Bd. Gr. Brit.*, (1936) 93—5．
14) Nikkilä, O. E. and Linko, R. R.：*Food Res.*, **19**, 201～5 (1954)．
15) Duerr, J. D. and Dyer, W. J.：*J. Fish. Res. Bd. Can.*, **8**, 325～31 (1952)．
16) Bull, H. B.：*Cold Spring Harbor Simposia Quant. Biol.*, **6**, 140 (1938)；水島三一郎，赤堀四郎："蛋白質化学" Vol. 2，共立出版，(東京) 1954，p. 580 より引用．

水産動物筋肉蛋白の溶出性について

右田正男・松本重一郎
(東海区水産研究所)

On the Extractability of Muscle Proteins of Marine Animals

Masao MIGITA and Juichiro J. MATSUMOTO

To provide the basis of the study on marine animal muscle proteins, quantitative efficiency of various extraction methods that have been used by investigators was experimentally compared, using water or DYER's 5% NaCl solution[4] as the extractant.

The squid or flatfish muscles were extracted with extractants at varying ratios of extractant (*ml.*) /muscle (g.). The ratios more than 20 were recommended to get a good extractability, except the case of the aqueous extraction of the squid muscle (Fig. 1).

Among the various methods which will help the mechanical degradation of the tissue structure, both a blendor equipped with buffle-plate (Fig. 2) and a hand-made blendor[9] proved to be useful (Tables 1—4).

The single extraction was found to be usable in place of the repeated extractions in the estimation of the relative amounts (Table 5, Fig. 3).

筋肉蛋白の組成や性状は動物の種類により異なり，また同一種の動物においても新鮮度や種々の加工処理によつて変化し，蛋白の溶出性に著しい影響の現れることが多い。従つて筋肉蛋白の溶出性に関する研究はいろいろな点から意義があり，今までにも幾つかの研究成果が報ぜられている[1]。筋肉中の蛋白の組成を定めるには，一旦蛋白を抽出して後分劃定量するのが普通である。この場合単位量の筋肉からできるだけ多量の蛋白を抽出するために，多くの場合抽出を2回以上くりかえすことが行われている。この場合個々の抽出の能率のいゝほど繰返しの回数は少くてすむ。また実験の目的によつては繰返し抽出を必要としないこともある。例えば一連の実験によつていろいろの条件の影響を比較する場合には，ある蛋白分劃の相対的な値を知れば充分であるから，再現性のいゝ抽出方法を用いれば，唯一回の抽出でその目的を果すことができる。即ち溶出性に関する実験においては抽出方法の再現性と抽出能率の吟味が重要である。

個々の抽出操作において，同一条件にある同一種の筋肉から蛋白の抽出される難易は主として，（i）筋肉の組織構造を破壊する機械的処理の効果と，（ii）抽出溶剤の化学的性質によつて定められる[2]。強靱な組織構造をもつ筋肉では（i）の強響が特に大きく，このためにいろいろの方法が用いられて来たが，近年はブレンダー* を用いた例が多い。しかしこれには後記のような欠点もある。また筋肉を凍結切片（厚さ約 40 μ）としてすりつぶし溶剤を加えて抽出する方法[3]もあるが一般的ではない。

そこで私たちは夫々特徴をもつた簡易ブレンダーと泡止めブレンダーを作り，魚介肉蛋白に対する抽出能率をみると共に，これを基準として，どの実験室でも行いうる更に簡単な抽出方法の効果を吟味し，次にこれらのブレンダーによる繰返し抽出の能率をしらべ，その結果と1回抽出の結果を比較し前記のような1回抽出の意義を考察した。

なおこれらの実験においては溶剤は DYER ら[4]の 5% NaCl 水溶液（$NaHCO_3$ 0.02 M を含み，pH～7.2，イオン強度 0.88）と水に限つた。あまり抽出能率のいゝ溶剤は LiCl，NaOH の如くしばしば蛋白の性状をかえ，抽出液の組成は必ずしも試料筋肉中の蛋白組成をそのまゝに表わさないことがあるからである。また水を用いたのは，水又は低イオン強度（$I \leq 0.15$）の塩類溶液は蛋白の溶剤としては比較的弱いもの

1956 年 10 月4日受理 東海区水産研究所業績B第 254 号

* 調理用のいわゆるミキサーのことである。原報には Waring blendor と書いてある例が多い。

であつて，筋肉蛋白中，ミオゲン，ミオアルブミン，グロブリンXの如き肉漿蛋白のみを抽出したり，調製，定量をするのに屢々用いられているからである[5)6)]。そしてイカの筋肉においては，普通ミオシン区に属すると思われる蛋白が水抽出液中に現われることがあるので[7)]，水抽出液中の蛋白の組成を知ることは，この種の筋肉蛋白の研究に特に意義ありと思われたからである。

実　　験

実験に用いた試料はいずれも東京都魚市場で入手したもので，極めて新鮮であつた。魚の場合には血合肉を除いた。溶剤は予め氷浴で冷却して用い，抽出その他の操作中にはできるだけ氷浴を用いたため，その間の温度は 2～6°C であつて，10°C を超えたことはなかつた。抽出液を抽出残渣から分離するにはすべて遠心分離（3,500～4,000 r.p.m. 20 分間）を用いた。この際もし濾紙やパルプを用いると，ミオシンの如きせんい状蛋白はたとえ抽出中に溶解していても，濾材の目につまつて濾別される傾きがあるので用いられない[2)4)]。上澄として分離された蛋白濃度は biuret 法[8)] 又は三塩素酢酸固定後に KJELDAHL 法にて定量し，上澄の容積をかけて溶出蛋白量を出し筋肉中全蛋白量に対する百分率として表わした。

実験Ⅰ．抽出溶剤の量と抽出量の関係

この関係は以下の実験をすゝめるために予め明かにしておかねばならない。ヒラメ，マアジ及びスルメイカ（外套膜）の筋肉をその重量の 1/5 の石英砂（以下砂とよぶ）とすり，これに種々の割合で水又は 5% NaCl を加え，簡易ブレンダー（2,500～3,000 r.p.m.）[9)] を用い 10 分間抽出した。抽出後直ちに 20 分間遠心分離し，上澄中に抽出された蛋白を定量した (Fig. 1)。

結 果 及 び 考 察

スルメイカ筋肉を水で抽出した場合は，Fig. 1 曲線 A_1 及び A_2 の如く実験の範囲内では液量/筋肉量の比がふえると共に溶出量は増す一方であるが，その他の場合には一般にこの比が 20 をこえると溶出量がほゞ一定となつた。5% NaCl による場合はイカ筋肉でも 20 倍量以上でほゞ一定となつた。このように 液量/筋肉量 の比も筋肉の種類，溶剤の種類によつては最適な条件が異なることがわかる。

イカ筋肉の水抽出のほかは，筋肉量の20倍量の抽出溶剤を用いれば個々の抽出の度にほゞ極限の抽出率を以て，しかも比較的濃厚な抽出液をうることができる。それ故以下の実験においては一般に筋肉量の 20 倍の抽出剤を用いることにした。但し Fig. 1 によればイカ筋肉の水抽出では曲線の勾配が水平になるのは 水/筋肉 の比が遙かに高いところであるが，そこでは筋肉があまり少量となるため同一条件でも抽出率の再現性が悪く，また抽出液が甚だ稀薄となつて実用し難いので，他の場合と同様 20 倍量を用いた。

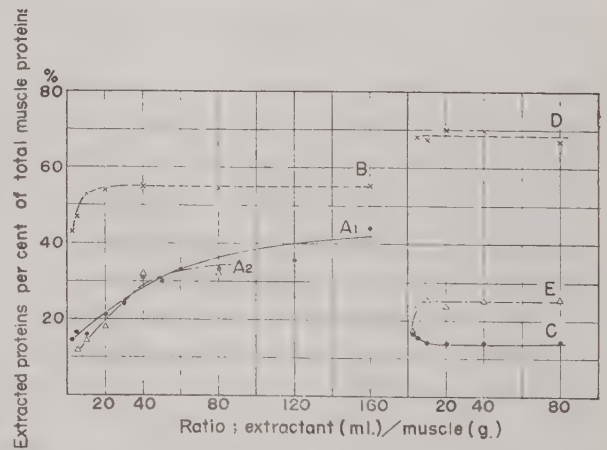


Fig. 1. Extractability of muscle proteins by single extraction with various amounts of extractants.
A_1, A_2 : Squid, *Ommastrephes sloani pacificus* STEENSTRUP extracted with water.
B : 〃 〃 〃 extracted with 5 % NaCl.
C : Flatfish, extracted with water.
D : 〃 〃 〃 5 % NaCl.
E : Horse mackerel, *Trachurus Japonicus* TEMMINCK & SCHLEGEL, extracted with water.

実験Ⅱ．機械的処理の比較

Ⅱa．簡易ブレンダー法と振りまぜ法の比較

後記の如きブレンダーの欠点を除きかつ

Table 1. Extraction* of muscle proteins by hand-made blendor and by shaking followed by 2 hour standing both after grinding with quartz sand

Muscle	Extractant	Extracted proteins per cent of total muscle proteins		Ratio (B/A)
		Hand made blendor (A)	Shaking (B)	
Squid**, *Loligo*	Water	28.6, 30.3, 32.1	27.9, 28.2, 28.8	0.94
	5 % NaCl	80.1, 86.4, 92.5	64.8, 66.1, 72.8	0.79
Flatfish***	Water	14.6, 14.9, 15.1	13.7, 13.9, 13.8	0.93
	5 % NaCl	63.5, 63.9, 64.8	34.2, 42.7, 46.6	0.64

* In Tables 1～4, ratio of extractant muscle was 20, and extraction was not repeated.
** *Loligo bleekeri* KEFERSTEIN,
*** *Paralichthys olivaceus* TEMMINCK & SCHLEGEL.

Table 2. Extraction of muscle proteins by hand-made blendor and by glass stirrer, both after grinding with quartz sand

Muscle	Extractant	Extracted proteins per cent of total muscle proteins		Ratio (B/A)
		Hand-made blendor (A)	Glass stirrer (B)	
Squid*, *Ommastrephes*	Water	24.7, 24.9, 26.1	22.5, 23.5, 23.5	0.92
	5 % NaCl	85.7, 86.1, 90.7	72.9, 73.5, 78.1	0.86

* *Ommastrephes sloani pacificus* STEENSTRUP.

経費を省くため，さきに松本[9]は通常の実験室用小型モーターを利用して簡易ブレンダーを自製したのでまずこれと古くから抽出に用いられている振りまぜ法の比較を試みた (Table 1)。

(簡易ブレンダー法) 筋肉 10.0g を2g の砂とすり 200m*l* の抽出溶剤を加えて10分間氷冷しつゝ抽出した。

(振りまぜ法) 筋肉 10.0 g を 2 g の砂とすり 200 m*l* の抽出剤を加えて密栓し，手で 30 秒間激しく振盪して後，冷蔵庫に 2 時間静置し遠心分離した。

Ⅱb. 簡易ブレンダー法とかき混ぜ法の比較 (Table 2)

(かきまぜ法) 1/20 *HP* のモーターの軸にガラス製スターラーを直結し氷浴中でゆるやかに回転せしめて 10 分間抽出した。簡易ブレンダー法の場合とともに肉は予め砂とすつたものを用いた。

Table 3. Extraction of muscle proteins by hand-made blendor after grinding with or without quartz sand

Muscle	Extractant	Extracted proteins per cent of total muscle proteins		Ratio (B/A)
		With sand (A)	Without sand (B)	
Squid, *Ommastrephes*	Water	26.1, 26.8	24.5, 25.5	0.95
	5 % NaCl	80.9, 83.5	74.3, 76.6	0.92

Ⅱc. 簡易ブレンダー法で石英砂を使用する効果

抽出に先立つて筋肉を石英砂と磨ることは屢々行われているが，簡易ブレンダーの如く組織を破砕する能率がよい方法を用いた場合にもなお石英砂を用いることが有效であるかどうかを確めようとした(Table 3)。

Ⅱd. 簡易ブレンダー法と泡止めブレンダー法との比較

食品の調理に用いられるブレンダーは筋肉組織を粉砕する效果が著しいから蛋白の抽出に役立つように思えるが，この際多量の気泡を巻きこみ，これが溶出蛋白の表面変性をひきおこすので，蛋白の抽出には用い

Table 4. Extraction of muscle proteins by hand-mabe blendor and by Waring blendor both without grinding with quartz sand previously

Muscle	Extractant	Extracted proteins per cent of total muscle proteins		Ratio (B/A)
		Hand-made blendor (A)	Waring blendor (B)	
Squid, *Ommastrephes*	Water	28.3, 32.3	34.4, 37.7	1.19
	5 % NaCl	57.3, 58.7*	65.8, 65.8*	1.14
Flatfish	Water	13.8, 14.2	16.4, 16.7	1.17
	5 % NaCl	80.2, 83.4	86.2, 90.3	1.08

* These values are rather smaller than those in Tables 2 and 3. The quartz sand was not used in grinding muscle and muscle here used seemed more fresh than the former cases; these seem to be responsible for the difference.

えない。しかし DYER 等[4] は Waring blendor に落し蓋をつけ泡の発生を防ぐことによつて，cod 筋肉にて最高 94 % の高い抽出率をうることができた。但し市販のブレンダーは一般に容量が大きすぎ，遠心分離が 1 回で終らぬ点で実験上不適当である。しかし高速度の回転に耐える小容量のガラス容器は入手し難いので，私たちはニッケル鋼板を用いてこの目的に適した泡止めブレンダーを製作した*(Fig. 2)。この容器（容量 300 m*l*）が方形の断面をもつことは攪拌の助けとなる。また落し蓋は止めねじによつて自由な位置に固定できる点が特徴である。

これと簡易ブレンダー（砂を使わぬとき）との抽出率を比較した。(Table 4)

(泡止めブレンダー法) 筋肉 15.0 g を乳鉢ですり，氷冷抽出溶剤 300 m*l* を加え，附属モーターの低速度側（約10.000 r.p.m.）で 1 分間抽出した**。

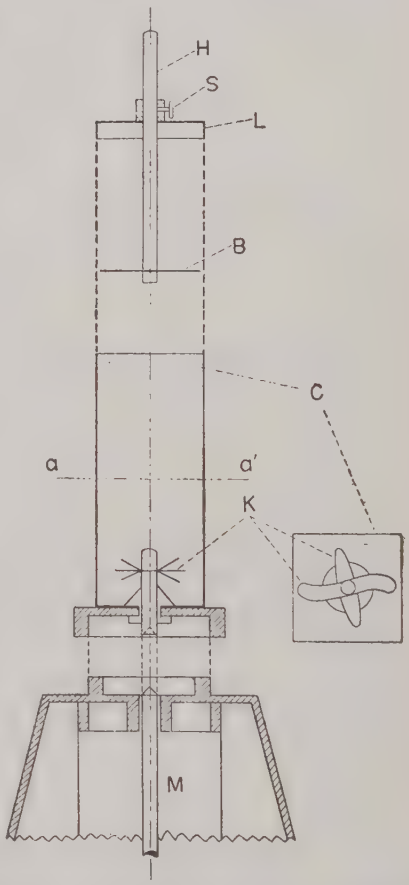


Fig. 2. A schematic figure of a Waring blendor with a movable buffle plate.
Left : Sectional view.
Right : Cross section aa'.
H : Holder ; S : Stopper ; L : Lid ; B : Buffle plate ; C : Shell ; K : Knife ; M : Motor.

結果及び考察

Table 1～4 に見られるように，一定条件の下の一回抽出による溶出量は大体一定の値を示している。従つてこれによつて試料及び抽出方法の条件の異なる場合の溶出度を比較することができる。

(i) **抽出能率の比較** 以上の実験結果において，筋肉の単位重量当りの溶出量の絶対値は試料筋肉の種類，鮮度或は実験の季節によつて必ずしも一様ではないので，抽出法各々の相対的関係を主として，実験 IIa より IId に至る結果を綜合すると，抽出能率の間には一応次の傾向が認められる。

水を抽出溶剤とする場合

泡止めブレンダー法>砂使用簡易ブレンダー法>砂なし簡易ブレンダー法，振りまぜ法，かきまぜ法

5 % NaCl を抽出溶剤とする場合

泡止めブレンダー法>砂使用簡易ブレンダー法>砂なし簡易ブレンダー法>かき混ぜ法>振りまぜ法

従つて泡止めブレンダーに次いで簡易ブレンダーの使用が

* 刃，軸うけ，モーターは市販ミキサーの部品を使用した。
** その後の経験によれば泡止めブレンダーによつて 5 分間抽出を行つてもモーターを損ずることなくより高い抽出能率がえられるようである。

有利である。また抽出量の変動については余り大きな差異は認められなかつた。簡易ブレンダーの抽出能率は泡止めブレンダーには劣るがかなりよく，抽出中の温度調節の自由，泡止めブレンダーと異なり，モーターの焼ける心配なく長時間連続抽出しうること，抽出残渣の回収し易いこと等の利点も多い。但しアクトミオシン系蛋白の ATPase 活性の研究における如く，特に重金属との接触を避けねばならぬ場合[10]には能率は劣つてもかき混ぜ法を用いるべきであろう。

予め筋肉を石英砂ですりつぶしておくことは明かに有效であるが（Table 3），刃をいためるのでブレンダーには用いられない。また砂の使用によつて一部蛋白の変性がおこるといわれているから[11]，果してどの程度の変性がおこるかは，明かでないが，砂を用いる場合は一応このことを念頭におくべきであろう。

（ii）**蛋白の種類による溶出の難易**　水による抽出では抽出方法の相異による抽出能率の開きが，5%NaCl による場合にくらべて比較的少い。このことは水によつて抽出される蛋白分劃は抽出法の如何にかゝわらずその全量近くが常に溶出するのに反し，塩類濃度がある程度高くなつて後はじめて溶出しうる蛋白分劃の溶出は，それぞれの抽出操作によつて筋肉組織が破砕される效果によつて大いに助けられること[2)4)]を意味する。この蛋白分劃はいわゆるアクトミオシン系の筋肉構造蛋白に当るものと思われる。また振りまぜ法では振盪したときに泡ができるため，表面変性が起つて抽出能率が悪くなることも考えられる。

実験Ⅲ．繰返し抽出の效果

ある種の，ある状態の筋肉の中に，一定の溶剤にとける性質をもつ蛋白がどれだけあるかを知ろうとすれば，もはや溶出する蛋白がなくなるまで繰返し抽出することが必要である。この際実験Ⅱにおいて吟味したような機械的処理の效果の大きい程，その溶剤にとけるべき蛋白は速く洗い去られるはずである。そこで実験Ⅱにおいてこの機械的效果がすぐれていることの認められた泡止めブレンダーと簡易ブレンダーを用い，繰返し抽出の效果，即ち何回の抽出によつて目的の蛋白の大部分を抽出しうるかをしらべた。

なお実験Ⅲの一回抽出による溶出量は大体一定の値を示しているので，この溶出量と繰返し抽出による極限の溶出量との比がわかれば，唯一回の抽出によつても，その溶剤に可溶な蛋白分劃の全量を推定しうる可能性もある。

Ⅲa.　水による繰返し抽出（Fig. 3）

イカ，コイ，マアジ，イセエビ，ガザミの筋肉に毎回 20 倍量（イカの一例のみ 40 倍量）の水を加え簡易ブレンダーによつて，抽出した。砂は用いなかつた。

Ⅲb.　5 %NaCl による繰返し抽出（Table 5）

簡易ブレンダー又はブレンダーを用い，スルメイカ筋肉とヒラメ筋肉とをくりかえし抽出した。なお参考のために抽出液をイオン強度 0.05 に稀釈し，pH 6.8 に合せ，一夜冷蔵後遠心分離して沈澱する蛋白をミオシン区蛋白として定量した，砂は用いなかつた。

結果及び考察

（i）**水による繰返し抽出**　Fig. 3 の結果によれば，この実験に用いた筋肉中の水溶性蛋白を完全に抽出するためには，簡易ブレンダー法によれば筋肉の 20 倍量の水で 1 回抽出するだけでは不充分であるが，コイ，マアジ等魚類の筋肉では，抽出を 2～3 回繰返せばもはや水溶性蛋白はいくらも残らないこれに反し，イカ，イセエビ，ガザミ等で 2～3 回の抽出を行えば毎回相当多量の蛋白が溶出し，その

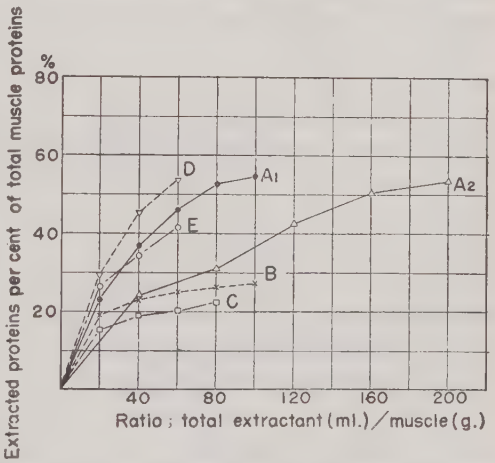


Fig. 3. Extractability of muscle proteins on repeated extraction with water.
In each extraction, the ratio of extractant/muscle was 20, except A_2, where the ratio was 40,
A_1, A_2 : Squid, *Ommastrephes sloani pacificus* Steenstrup.
B : Carp, *Cyprinus carpio*.
C : Horse mackerel, *Trachurus Japonicus* T. & S.
D : Lobster. *Panulirus Japonicus* (von. Siebold).
E : Crab, *Neptunus trituberculatus* Miers.

Table 5. Repeated extractions of muscle proteins with 5% NaCl and estimation of myosins and non-myosins by dilution method

	Fraction	Squid, *Ommastrephes*		Flatfish Sample (A)		Flatfish*** (Sample B)
		Hand-made blendor	Waring blendor	Hand-made blendor	Waring blendor	Hand-made blendor
Extracted proteins	1st extract (L_1)	62.2	77.1	59.4	63.9	62.7
	2nd extract (L_2)	12.2	7.2	19.2	24.4	13.2
	3rd extract (L_3)**	4.8	1.6	2.2	2.7	1.7
	Total (L)	79.2	85.9	80.8	91.0	77.6
Myosins*	M_1 (ppt. from L_1)	47.2	63.1	41.3	47.1	47.4
	M_2 (〃 〃 L_2)	6.9	3.5	15.4	15.6	12.5
	$M=M_1+M_2+L_3$	58.9	68.2	58.9	65.4	61.6
	M' (L_3 and ppt. from the mixture L_1+L_2,)	(46.5)	(35.3)	62.8	——	62.2
Non-myosins	$N_1=L_1-M_1$	15.0	14.0	18.1	16.8	15.3
	$N_2=L_2-M_2$	5.3	3.7	3.9	8.8	0.7
	$N=N_1+N_2=(L-M)$	20.3	17.7	21.9	25.6	16.0
	$N'=L-M'$	(32.7)	(50.6)	18.0	——	15.4

(Figures in the table denote the amount of each protein fraction per cent of total muscle preteins.)

* Myosins were precipitated at $I=0.05$, pH 6.7—7.0, and no correction was given for the myosins which might be left dissolved in the supernatant.

** It was assumed that this fraction does not consist of non-myosins but of myosins.

*** Analysis of this sample was performed to assure the result with sample A that N' is close not to N ($=N_1+N_2$) but to N_1.

後の抽出によつても蛋白の溶出がかなり認められる。これはイカや甲殻類の筋肉の特性である[12]。繰返し抽出に際し，第1回に溶出する量は 3～5 回にわたる繰返し抽出で溶出する全量に対し，コイ 70 %，マアジ 70 %，スルメイカ 41 %，46 %，イセエビ 54 %，ガザミ 64 % であつた。そして同一試料，同一条件では1回抽出の実験値の巾は Table 1～4 の如く一般にあまり大きくないから，硬骨魚類では1回の水抽出による溶出量から水溶性蛋白の全量を推定することも強ち不当ではない。しかし一回抽出の能率の悪いイカ，イセエビ，ガザミ等では，それから全量を推定することは，誤差が大きくなるので好ましくない。

なお魚肉の水抽出液中の蛋白は，専らアルブミン系蛋白とみられるが，イカについては水抽出液中に溶出する蛋白の種類が1回目と2回目とではちがい，また1回目の抽出液でも水/筋肉の比が大体20をこえた時とこえぬ時で，明かに異る[13]等，複雑な関係が認められるので，1回の抽出結果から筋肉中のアルブミン系蛋白の量を公式的に推定してはならない。

(ii) 5 % NaCl による繰返し抽出の効果

Table 5 の溶出量は筋肉中の全蛋白に対する値で示してあるが，スルメイカ及びヒラメの筋肉中の基質蛋白 (Stroma) を夫々 5 % (北林[14]による) 及び 3 % (cod[4] に準ずる) と仮定すれば，筋肉中の可溶性全蛋白に対する Table 5 中の全溶出量はスルメイカ 84～91 %，ヒラメ 84～94 % となる。この値はウサギにおける Smith[15]の 6～9 回繰返しの抽出率 70～75 %，cod における Dyer ら[4]の2回繰返しの 88～94 % に劣らない。そして簡易ブレンダーでも 80 % をこえる抽出率がえられている。

Table 5 の繰返し3回抽出による最大抽出量，イカ 85.9 %，ヒラメ 91 % を 100 とすると，一回抽出の能率は簡易ブレンダーで夫々 72.5 %，65.3 %，ブレンダーで夫々 87.7 %，70.3 % であつて，なお多量の未抽出蛋白を残している。しかし前述のように同一条件下では溶出量の変動が少いから，一回抽出の溶出量を該溶剤にとける蛋白の相対的比較の目安とすることはできる。魚肉の死後変化，脱水による変性の如

* 第2回以後の抽出液は流動複屈折を示す[7]。

く，一定の要因による時間的変化によつて，一回抽出の溶出量が一貫した変化を示した例[17]の少くないこともこれを裏書きする。

(iii) **ミオシン区及び非ミオシン区蛋白の分劃定量**

5 % NaCl 抽出液 L をミオシン区 M と非ミオシン区 N に分劃定量しようとするとき，Table 5 の結果によると $L_2>M_2$ であるから，$L_2-M_2=N_2$ だけの非ミオシン区蛋白が L_2 中に含まれ，N の真の値は N_1+N_2 であると一応考えられる。しかし L_2 から稀釈法でミオシンを沈澱させるときのミオシンの濃度は L_1 からの場合は比べてはるかに低いから，L_2 ではミオシンが上澄中に逃れるおそれがある。この点についてはなお実験的吟味の余地があるが，今回の実験結果からも，N の推定に関し重要な手懸りがえられる。

まずヒラメ筋肉についての結果をみると，2つの抽出液 L_1 と L_2 の混合物から定量された N_1 は第1回の抽出液 L_1 から定量された N_1 にほゞ等しいことが注目される。非ミオシン区蛋白として定量される肉漿蛋白は前記の如く水による一回抽出でも全量の 70 % が溶出する位であるから，塩類溶液によつて構造蛋白の大半が溶出し，組織の原形をとどめないような状態では，一回目の抽出で完全に溶出することもありうることである。これらの理由を考え合せると，ヒラメ肉の場合には L_2 中には真の非ミオシン区蛋白はいくらも含まれていなかつたであろう。そしてもし一回抽出の際の抽出残渣が，組織の原形を止めぬまでによく破砕されていれば，非ミオシン区 N の定量は一回目の抽出液 L_1 の稀釈定量によつて $N_1=L_1-M_1$ を知れば充分であろう。

筋肉中のミオシン区蛋白はこゝに用いたような温和な塩類溶液による抽出では，たとえ繰返し抽出によつても一部が抽出残渣中に残るといわれる[15]。もしこの残渣中の基質蛋白 R を定量することができれば，全ミオシン区蛋白の% M_T は $M_T=100-(N+R)$ として求めうる。

一方イカ肉の場合はヒラメ肉の場合と異なり，抽出液 L_1 と L_2 の混合液よりミオシン区蛋白を沈澱させると，L_1 及び L_2 から別々に沈澱させた場合よりも甚だ少ない。この機作は全く不明であるが，イカ筋肉蛋白は多くの点で脊椎動物の筋肉蛋白と異つた性質をもつもので，その一端が現われたものと考えられる。では非ミオシン区蛋白は N_1 か N_1+N_2 のどちらによるべきであろうか，新鮮なイカの筋肉組織は甚だ強靱で，ブレンダー処理によつても微小な塊の残ることが認められているので，更に充分な実験的根拠によつて反対されぬ限り，この際は特に N_1+N_2 を非ミオシン区蛋白とみなすのがよいであろう。

要　　約

1) 魚類，イカ等の筋肉蛋白の分劃定量を行うため各種の抽出法の効果を比較検討した。

2) 筋肉と水との比を変えて抽出を行つたところ，イカ筋肉を水で抽出する場合の他は，1：20 の比が適当であることがわかつた。

3) 筋肉組織を破壊する諸種の機械的処理を比較し，泡止めブレンダー法が最も優れ，簡易ブレンダー法がこれに次ぐことを認めた。

4) イカ，ヒラメ等の筋肉を水又は 5% NaCl で繰返し抽出した結果，1回のみの抽出による溶出量は相対的比較には役立つが，ほゞ定量的に抽出するには少くとも3回の繰返し抽出によらねばならない。

5) 塩類抽出液中のミオシン区蛋白 M と非ミオシン区蛋白 N の分劃定量について検討を加えた。

この研究につあたつて実験を手伝つていただいた最首とみ子さんに深く感謝する。

文　　献

1) Bailey, K : "The Protein", Vol. II, Part B, Academic Press, New York (1954) p. 1005～18.

2) Weber, H.H. and Portzehl, H. : Adv. Protein Chem., **7**, 231～3 (1952).

3) Dubuisson, M. : *Experientia*, **3**, 372 (1947).

4) Dyer, W.T., French, H.V. and Snow, J.M. : *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **7**, 585～93 (1950).

5) Roth, E. : *Biochem. Z.*, **318**, 74～94 (1947).

6) Hamoir, G : "Biochemistry of Fish", Cambridge Univ. Press, England, (1951). p. 9～10
7) Migita, M. and Matsumoto, J. J. : 本誌, **20**, 641～52 (1954).
8) 松本重一郎, 金光庸俊 : 本誌, **21**, 284～8 (1955).
9) 松本重一郎 : 化学の領域, **9**, 202～3 (1955).
10) Szent-Györgyi, A. : "Chemistry of Muscular Contraction", Academic Press, New York (1947) p. 29.
11) Haurowitz, F. : "Chemistry and Biology of Proteins", Academic Press, New York (1950) p. 4.
12) 右田正男, 松本重一郎, 青江憲道, 新井とみ子 : 日本水産学会大会口頭発表, 1954 年 10 月 2 日 (於清水市).
13) 松本重一郎 : 未発表.
14) 北林邦次 : 北水研報, No. 11, 102～4 (1954).
15) Smith, E. C. Bate- : *J. Soc. Chem. Ind.*, (1934) 351～4 T.
16) 右田正男, 松本重一郎, 青江憲道, 新井とみ子 : 日本水産学会年会口頭発表, 1955 年 4 月 5 日.
17) 右田正男, 松本重一郎, 最首とみ子 : 本誌, **22**, 433～9 (1956).

ねり製品の足に対する澱粉の補強効果—I. 澱粉の糊化と足の補強

岡田 稔・山崎惇子
（東海区水産研究所）

Enhancing Effect of Starch on Jelly Strength of Fish Meat Jelly—I. Enhancing Effect and Gelatinization of Starch

Minoru OKADA and Atsuko YAMAZAKI

In manufacturing of fish meat jelly (Kamaboko), starch is very often added in fish meat paste in order to enhance the jelly strength of the products. It is widely believed that gelatinization of starch is a requisite for the effect, and that gelatinized starch reinforces the structure of Kamaboko by closely binding meat protein. But there is no direct evidence, so it is attempted to offer an experimental support for the view.

Samples of Kamaboko were prepared by heating fish meat paste contained 10% potato starch at different temperatures. And then, samples were tested for jelly strength by a sensory test and by a gelometer in parallel, as well as for the state of gelatinizaton of starch in jelly under a microscope. When the sample was prepared at 70°C, reinforcing ability of starch for Kamaboko was recognizable organoleptically, and a series of changes in jelly properties occured : increase in breaking strength (Fig. 2), abrupt drop of breaking strain (Fig. 3) and of softness (Fig. 4), and change in expressible water curve (Fig. 5). In Kamaboko prepared at the same temperature (70°C), almost all granules of potato starch were observed to gelatinize (larger granules do a little above 65°C and smaller ones at 75°C), while the gelatinization temperature of potato starch is known as 61.5°C.

The fact that the effect of starch begins to be recognizable with sample prepared at a temperature above which gelatinization of starch was observed, supports the view that gelatinization of starch is necessary to enhance jelly strength of Kamaboko. On the other hand, the finding that starch added in Kamaboko, though gelatinized, existes in the jelly as granules is not agreement with a view that enhancing effect of starch is due to its cementing action.

ねり製品の製造にあたつて足の補強または増量の目的で澱粉を混和することは特殊な場合を除き業者が日常用いている方法であり澱粉を混和することなしに大衆的な製品を作ることは不可能とも言える。澱粉のねり製品の足に対する補強効果についての研究は少く，志水等は澱粉の補強効果と加水量の関係から馬鈴薯澱粉と小麦澱粉の補強効果の比較を行い[1]，さらに原料魚肉の性質によつて補強効果の現れ方がちがうことを明かにしている[2]。著者等[3]はさきに顕微鏡観察からねり製品中では澱粉が明かに糊化していると判断されるにも拘らず澱粉粒のまゝで存在すること，一部はアミロースとして肉中に溶出してきていることを明かにした。従来澱粉の補強効果は澱粉が糊となつて魚肉蛋白をつなぎあわせるためという推論がなされてきておりまた常識化されてきたが著者等の顕微鏡観察とは両立しないようである。澱粉の大部分が澱粉粒のまゝ肉蛋白中に埋没したまゝであるのになぜ補強効果を示すのか？ 今後この顕微鏡観察結果に基ずいて澱粉の補強効果について研究を進めてゆくつもりであるが，本報ではまず澱粉の糊化と足の補強効果との関係を報告する。澱粉の補強効果がその糊化によつていることは以前から推察されてきたが直接的な証明がないからである。

実 験 方 法

1956 年 11 月 2 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 256 号

1. 加 熱

外部からの加熱によってすり身を均等に(同一温度，同一時間)加熱することはすり身が三次元の形をしている以上不可能である。しかし澱粉の糊化はある一定温度以上で起り澱粉の糊化状態に対しては加熱時間の影響よりも加熱温度の影響の方がはるかに大きい[4]ので，すり身の内部でも表面でも同一温度で加熱されるように工夫した。即ち澱粉入すり身を塩酸ゴムの袋につめ直径 3.5 cm，長さ 16 cm の円柱とし一定温度の水浴中に浸漬加熱を行った。一番熱のとおりの遅い中心部の温度の上昇を熱電対を用いて測定した結果を Fig. 1 に示す。大体 25 分加熱すればすり身と外浴の温度はほゞ等しくなる。

この結果から以後の実験では一定温度の水浴中に 40～60 分間浸漬加熱を行うことにした。この実験条件では水浴の温度に ±1°C のふれがありしたがってすり身のどの部分でも水浴温度 ± 1°C で加熱され，表面で一番長く（浸漬時間の長さだけ)，中心部でもその温度で 15～35 分加熱されたことになる。

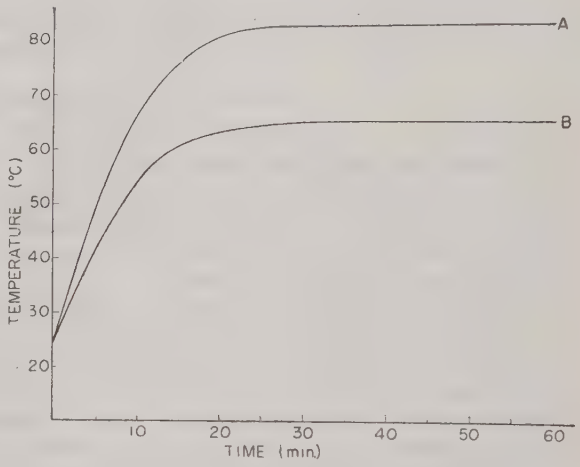


Fig. 1. Temperature of the center of Kamaboko (cylindrical shape) heated at 65°C (A) or at 82°C (B) by immersing in water.
円筒状試料の中心温度の上昇曲線

2. 糊化及び補強効果の判定

補強効果は加熱したすり身を1晩放冷後官能的に判断するとともにゲロメーターで物理的性質を測定した。また加熱肉中の水の状態を見るため圧搾水分曲線を求めた。さらに澱粉の糊化は顕微鏡を用いて観察した。

物理的測定： 三宅式ゲロメーターを用い前に報告した方法[5]により「破れの強さ」「凹みの大さ」及び「軟さ」を求めた。

圧搾水分曲線: 試料から直径2 cm，高さ 0,3 cm の円板(重さ約1g)を切りとり濾紙の間にはさんで油圧式小型圧搾器で一定の圧力で10秒間圧し圧搾前後の重量の差からその圧力での圧搾水分量を求める。同一試片で圧力を変えて圧搾水分を求め試片重量に対する百分率と圧力とを組合せて圧搾水分曲線を作る。

顕微鏡観察： 試料をゼラチン封蔵した後凍結ミクロトームを用いて約 10 μ の厚さの切片とし普通顕微鏡及び偏光顕微鏡を用いて観察を行った。

実 験 結 果

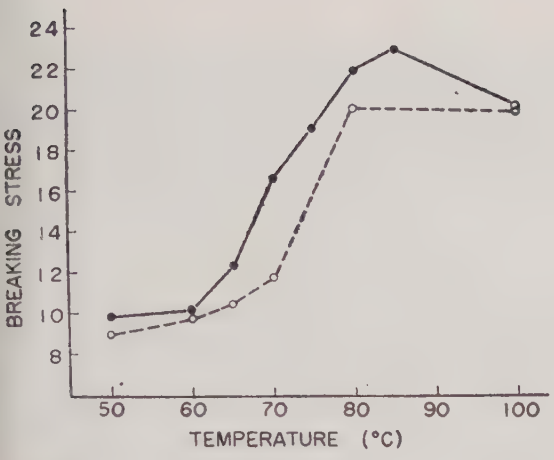
スケトーダラ及びクロカワカジキのすり身（食塩約3％のみであらずりしたもの）に馬鈴薯澱粉を混和して種々温度に加熱を行い澱粉の糊化と補強効果との関係について数回実験を行ったが原料に用いた魚の種類にかゝわらずほゞ同様の結果が得られた。こゝでは馬鈴薯澱粉 10％を混和したスケトーダラすり身についての結果を掲げる。

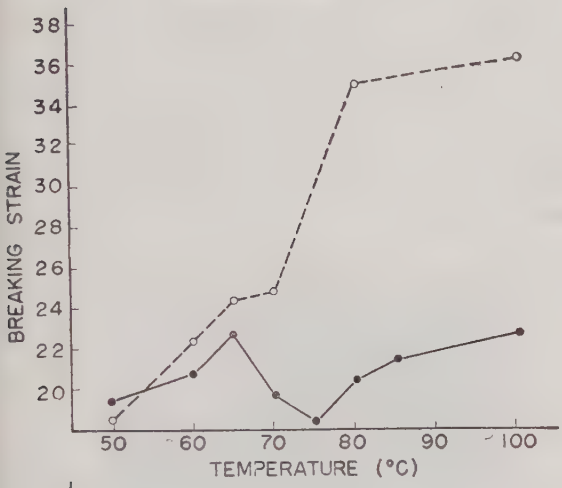
1. 官能検査

加熱温度が 65°C までのものは生澱粉の食味がはっきり認められまたカマボコとしての足も全くない。70°C では一応弾力のあるカマボコとなるが食味はやゝ悪く生澱粉が少々残っているように思われる。75°C 以上になると食味は良好となり足も充分に強い。対照に用いた同一すり身（澱粉を混和しないもの）では 70°C 以下では足がなく 80°C 以上のものが足が強くなっている。

2. 物理的測定

破れの強さ： 破れの強さの上昇は Fig. 2 に示すように 60°C 附近から始まり，65°C と 70°C の間で急激になり 85°C で最高に達し更に温度が高くなり 100°C になると却って低下する。対照の無澱粉でもほゞ平行した上昇曲線を示す。なお 65°C までは澱粉入のすり身とほゞ同じ破れの強さであるのに 70°C で





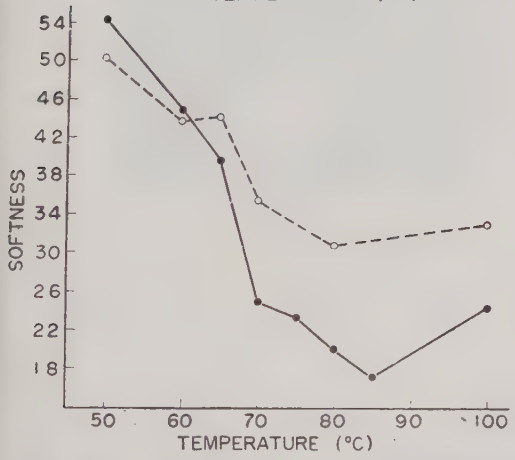


Fig. 2～4. Jelly properties of Kamaboko prepared at different temperatures.
種々温度で調製した試料の物理的性質：破れの強さ (Fig. 2)，凹みの大さ (Fig. 3)，軟さ (Fig. 4)
○ : Sample contained no starch. 無澱粉
● : Sample contained 10% potato starch. 馬鈴薯澱粉 10% 入

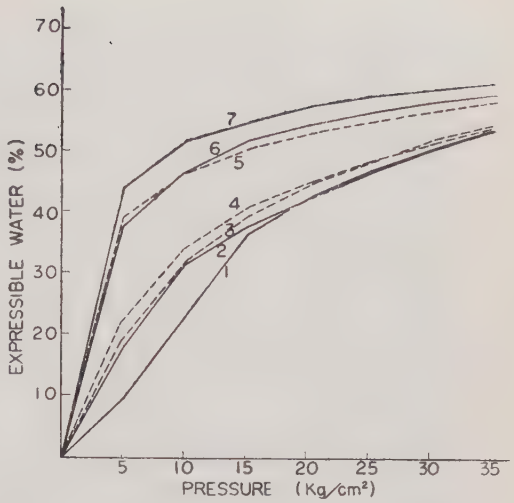


Fig. 5. Expressible water curve of Kamaboko containing starch. Samples were prepared at 100°C(1), 80°C(2), 75°C(3), 70°C(4), 65°C (5), 60°C(6) and 50°C(7).
種々温度で調製した澱粉入試料の圧搾水分曲線

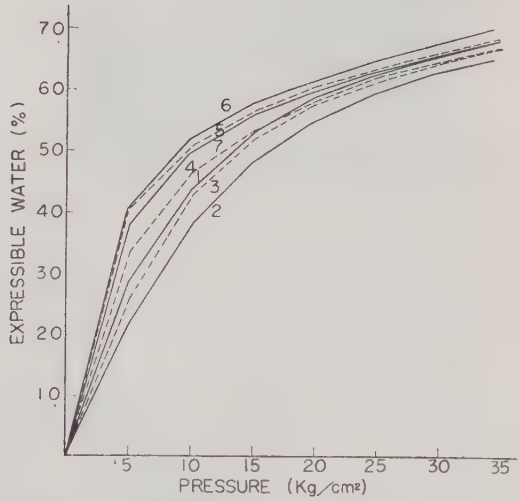


Fig. 6. Expressible water curve of Kamaboko containing no starch. Samples were prepared at 100°C(1), 80°C(2), 70°C(3), 65°C(4), 60°C(5), 55°C(6) and 50°C(7).
種々温度で調製した無澱粉試料の圧搾水分曲線

はかなり低い値であることが注目される。

凹みの大さ： 凹みの大さ（Fig. 3）も 65°C までは澱粉入すり身と対照の無澱粉すり身とでは著しい差はない。70°C と 80°C の間で対照は著しく凹みの大さが増すのに対し澱粉入すり身ではそれほど大きな変化は認められず 65°C と 75°C の間でやゝ小さくなり 80°C 以上で再び徐々に増してくる。

軟さ： 対照，澱粉入ともに軟さ（Fig. 4）は加熱温度が高くなるにつれ減少するが，特に澱粉入すり身では 65°C と 75°C の間で著しく，さらに温度が高くなり 70°C と 85°C の間ではその減少は緩やかになるが 100°C では逆に増加する。

3. 圧搾水分曲線

澱粉混和の有無に拘らず加熱温度が高くなるにつれ圧搾水分曲線は低くなり水が出難くなることが認められる。しかし無澱粉すり身（Fig. 6）にくらべると澱粉入すり身（Fig. 5）では 65°C の場合と 70°C の場合で圧搾水分量（特に低い圧力での）に特に大きな開きがあるのが注目される。

4. 顕微鏡観察

65°C までは澱粉粒に大きな変化がみられず生澱粉同様楕円形で複屈折をはつきり示す。70°C では大部分の澱粉粒は輪郭がくずれ複屈折も認められなくなる。小形の澱粉粒には形も壊れず複屈折も残つているものがある。この変化しない小澱粉粒は 75°C でも認められるが数はずつと少くなる。80°C 以上ではすべての澱粉は形からしても複屈折から判断しても完全に糊化している。また 70°C 以上では肉部に沃度で青紫色にそまるアミロース凝集体が認められる。数回実験を行つたが 65°C 加熱のものでは大形澱粉粒の一部は形がくずれ，複屈折も失いかゝつている場合があつた。この際アミロース凝集体が肉中に認められる場合も認められない場合もあつた。しかしいずれにせよ大粒子澱粉の一部が糊化していると認められた 65°C 加熱のすり身でも官能検査，物理的測定，圧搾水分の測定結果は 60°C のものと似ており，70°C 加熱のものとは著しくちがつている。

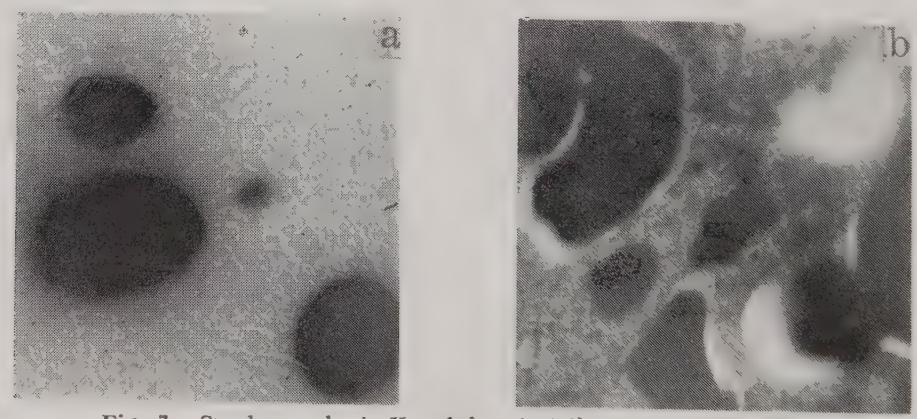


Fig. 7. Starch granules in Kamaboko. (×670) カマボコ中の澱粉粒
a : Sample prepared at 65°C ; starch did not gelatinized. 65°C 加熱．澱粉未糊化
b : Sample prepared at 70°C ; starch gelatinized. 70°C 加熱．澱粉糊化

なお切片調製のさいゼラチン封蔵を行つて澱粉粒が脱落するのを防ぐよう試みたが 65°C 以下の未糊化澱粉は 70°C 以上の糊化澱粉にくらべ切片から脱落しやすいことが観察された。

考　　察

澱粉を混和したすり身を温度をかえて加熱すると，加熱温度の上昇に伴い物理的性質，圧搾水分とも変つてゆくがとくに 65°C と 70°C の間で非常に大きな変化が認められ，官能検査とあわせ判断して 70°C 以上でねり製品の足に対する澱粉の補強効果が現れたとみなせる。顕微鏡観察から澱粉が殆んど糊化したと認められるのは 70°C 以上，また食味から判断して生澱粉を感じなくなるのも 70°C 以上である。即ち 70°C 以上ではすり身中の澱粉が糊化し同時に足の補強効果も現れていると判断される。したがつて澱粉の糊化することによつて足の補強効果が生ずるという従来の推察はこの実験により実証されたといえよう。しかも澱粉

は前に報告したように[8]澱粉粒として肉の中に埋没したまゝで（ごく一部は肉中に移行するが）補強効果を現すことがこの実験でも確められた。

澱粉を水中で加熱するとごく狭い温度範囲で粒の急激な膨潤，複屈折性の喪失，粘度の急激な上昇，アミロースの溶出等一連の変化が起る。この温度は糊化温度とよばれているもので馬鈴薯澱粉では 61.5°C 附近とされている。本実験からすり身に混和された馬鈴薯澱粉は 65°C よりやゝ高い温度で糊化を始めると判断され，大部分の粒の糊化は 70°C では完了するが 75°C でも完全ではないことが観察された。これは通常知られている糊化温度よりもはるかに高い。内山等[6]も業者が製造して中心温度 70°C 以上に加熱をうけたカマボコから少数ではあるが生澱粉粒（馬鈴薯）を検出している。澱粉の糊化温度は糊化条件によってちがうことが知られている。すり身には 3% 近くの食塩が存在しているので電解質の影響も考慮する必要があるが，この程度の濃度の電解質の共存によって糊化温度が 5°C 近くも高くなることは考えられない。通常糊化温度は澱粉の水懸濁液を攪拌しながら加熱測定するが，田村[7]は攪拌することなしに加熱して糊化温度を測定し馬鈴薯では 68°C 附近から糊化が始まることを見ている。すり身中でも澱粉粒は肉中に埋没したまゝ静止状態で加熱されるわけで糊化温度が 65°C 以上であることはこのような特殊条件と関係があるのではなかろうか。すり身中で澱粉の糊化が所謂糊化温度よりも高い温度で行われることは実際の製造の面からも食品衛生の面からも重要な問題なので小麦澱粉等他の種類の澱粉を用いてさらに確めたい。なお澱粉粒の大きによって糊化し易さがちがい一般に大形粒の方が糊化し易いことが知られているが，この実験でも大粒子澱粉は 65°C 附近で糊化し始め 70°C では完了しているが，小粒子澱粉は 75°C でも完全には糊化しない場合がある。

すり身中の澱粉を糊化させるには上述の通り通常糊化温度として知られている温度よりもはるかに高い温度で加熱する必要がある。殆んど大部分の澱粉粒が 70°C で糊化していると認められるが食感，物理的測定値からこの 70°C より高い温度で加熱した方が足の補強がよく行われていると判断され，スケトーダラすり身の場合には 80°C から 85°C に加熱されたものが製品としては一番優れている。なを内山等[6]はソバの食味から類推して未糊化澱粉粒が若干残留する程度の加熱が足の補強に好適であると述べたが* 本実験の結果からすれば足の補強にはすべての澱粉粒が糊化することが望ましく，単に澱粉粒の有方性の消失で判断される糊化状態よりもさらに進んだ状態まで加熱を行う必要があるように思われる。

澱粉を水と共に加熱してつくつた熱い糊の粘度，またこの糊を冷却して出来るゲルの強さは糊化条件で著しく変ることが知られておりその原因は糊化した澱粉粒の状態の相違で説明されている[8]。例えば糊化温度以上に加熱すると粘度が急激に上昇するのは粒が膨潤して容積が著しく大きくなるためであり，高温で長時間加熱すると粘度が低下するのは膨潤した粒が破壊されるためと説明されている。またグリセリン，砂糖が多量に共存すると粘度が上らないのは澱粉粒の膨潤(水和)がグリセリン等で抑えられるためとされている。さらに澱粉ゲルも粒がある程度膨潤して破壊されていない程度に糊化した場合，即ち粒の機械的強度が大きい場合にゲル強度が強く，糊化した澱粉粒を機械的作用で完全に破壊してしまうとゲルとして固らなくなることも知られている。澱粉の糊化程度は 80°～90°C で飛躍的な変化をし 90°C 以上ではアミロースも完全に溶出し粒の機械的強度は非常に弱くなることが知られているが，本実験で 100°C に加熱したすり身が 85°C のものにくらべ破れの強度が大分低く軟さも大きくなつていることは，澱粉のカマボコの足の補強効果の場合にも澱粉糊やゲルの性質の場合と同様糊化した個々の澱粉粒の状態（機械的強度）が大きな影響をもつことを想像させる。

しかし澱粉による足の補強が単に澱粉の糊化とか糊化澱粉粒の機械的強度のみによって説明されるものではなく原料魚肉の性質と関係づけても考えねばならない。志水等[2]は澱粉の補強効果が弱足原料と強足原料とで違つていることをみている。著者も澱粉入すり身を始めから 80°C に加熱した場合には弾力のあるカマボコが得られるのに対し，50°C 又は 60°C で加熱(澱粉未糊化)後 1 晩放置，80°C に再加熱して澱粉を糊化させたが足のない製品となることを屢々経験した。**この際対照の無澱粉すり身でも 50°～80°C に二段加熱したものは足が全く出ないのに対し 80°C に始めから加熱したものは足が強かつた。このことからこの場合

* 内山等はグチを原料とした小田原カマボコを取扱つている。なを業者はグチ製品では足が低下するとして過熱を恐れており一般に低温で加熱されがちである。このため小田原のグチ製品には未糊化澱粉が発見され易くこのような推論が生れたのであろう。

** 二段加熱しても弾力の強い足のあるカマボコがえられることもある。

一度低温で加熱したことにより肉蛋白の足形成能が失われたと考えられる。このように同じ原料でも足の形成能が喪失した場合には混和された澱粉が再加熱で糊化しても補強効果が現れないことからすれば，肉蛋白によつて足が形成される際に澱粉が糊化することが大切であると考えられ，この際澱粉の補強効果に与える肉蛋白と澱粉との反応が起るとも想像されるが，あくまで想像の域を脱しない。

すり身の加熱温度が 70°C 以上になると澱粉の糊化に伴い足の補強効果も現れてくるが今後澱粉の補強効果を実験するに当りどのような性質をみたらよいかを知るため補強効果に伴う物性の変化を検討してみる。所謂ゼリー強度が高くなれば足が強くなつたと一般に考えられている。澱粉の糊化がほゞ完了したと判断される 70°C に加熱したすり身をみると対照の無澱粉のものに較べ澱粉を混和したものはずつと高い破れの強さをもつている。このことからすればゼリー強度の増加は確かに補強効果の一つの表し方と思われる。しかし 80°C以上に加熱したすり身では対照との差があまり大きくないことや，赤身の魚のすり身を加熱するとカマボコにならず所謂ツミレ様のものしか出来ずこの場合は足は全く弱いが固いため破れの強さは高く出てくるなどの事実からすると単にゼリー強度(破れの強さ)だけでは補強効果を表すことは危険である。とくに官能的に判断して加熱肉の状態がカマボコ型とツミレ型とに分けられる場合ではゼリー強度だけで比較出来ない

この点では凹みの大さ，軟さはこの実験で見られたように澱粉の糊化に伴つて対照無澱粉と非常に違つた値を示しいずれも小さくなり，ツミレ型のすり身でもゼリー強度に較べ澱粉糊化の影響を表しやすい。

澱粉が糊化する際に澱粉粒が多量の水をとり入れる必要があるのですり身内部の水の状態に急激な変化が起ると思われるが，圧搾水分曲線で 65°C と 70°C との間で大きな開きが見られたことから判るようにこの圧搾水分曲線はすり身の中の水の状態を割合に簡単にみることが出来るものと考えられる。原料肉の性質によりゲロメーターではつきりと澱粉の影響を出すことが出来ない場合でも圧搾水分曲線ではつねに澱粉の影響がはつきり現れ官能検査の結果とよく符号することが経験された。

以上のことから今後澱粉の足の補強効果を実験してゆくにはまず官能的に検査することが何よりも大切であり，三宅式ゲロメーターを用いる場合にはカマボコ型の試料では単に破れの強さだけでも澱粉の影響を表しうることもあるが凹みの大さ，軟さをも併せて測定することが望ましく，圧搾水分曲線を求めることによつてさらに澱粉の影響を客観的に表すことが出来よう。

要　　約

カマボコ用のすり身に馬鈴薯澱粉を混和し，澱粉の糊化と足の補強効果の関係をみた。

70°C 以上に加熱したすり身では破れの強さの増加，凹みの大さ・軟さの急激な減少がみられ，また圧搾水分曲線からみてすり身中の水が圧搾され難くなる等一連の変化が起り，官能的検査からしても澱粉の補強効果が現れたと判断される。

馬鈴薯澱粉の糊化温度は通常 61.5°C とされているが，複屈折性の喪失，粒形の変化及び食味から判断するとすり身中では 65°C でも糊化せず 70°C でほゞ糊化が完了する。しかし小粒子澱粉の一部は 75°C でも糊化しないこともある。

以上のことから澱粉が糊化することにより足の補強効果が現れることが確められた。しかし澱粉は糊化しても澱粉粒のまゝで肉中に埋没しており，糊化した澱粉が粒構造を失つて肉中に分散し肉蛋白をはりあわせるために足の補強効果を現すという従来の推論とは両立しない。

終りに本実験にあたつて御指導を賜つた右田正男先生に深謝の意を表する。

文　　献

1) 志水　寛・清水　亘：本誌，**20**，895 (1955)
2) 志水　寛・池内常郎・清水　亘：本誌，**20**，898 (1955)
3) 岡田　稔・右田正男：本誌，**22**，265 (1956)
4) 河村百合雄・高橋礼治：澱粉工業学会誌，**1**，(2)，36 (1953)
5) 岡田　稔・山崎惇子：東海区水研報告 **13**，85 (1956)
6) 内山　均・天野慶之：本誌，**20**，830 (1955)
7) 田村太郎：昭和 31 年 4 月日本農芸化学会大会講演
8) J. Hofstee & A.H. De. Willigen : G.W. Scott Blair ; "Foodstuff" 1～34 (1953) North-Holand Pub. Co. Amsterdam.

魚肉のビタミンAに関する研究—V.
マサバ皮に於けるビタミンAとカロチノイドとの関係

平尾秀一・山田充阿彌・菊地嶺
(東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第二十一巻 第八号 別刷
昭和三十年十二月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 21, No. 8, December, 1955

魚肉のビタミンAに関する研究——V. マサバ皮に於けるビタミンAとカロチノイドとの関係

平尾秀一・山田充阿彌・菊地 嶺
(東海区水産研究所)

Vitamin A in Fish Meat——V. Relation Between Vitamin A and Carotenoid Pigment in the Skin of Mackerel.

Shuichi HIRAO, Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

The contents of Vitamin A and carotenoid in the skin of mackerel, *Pneumatophorus japonicus*, were determined. The skin samples used in this work consisted of the derm layer with a main portion of hypodermal fat layer. A kind of carotenoid obtained from the sample represented the majority of the carotenoids in the skin of mackerel. From its absorption maxima this carotenoid seems to differ from xanthophyll, taraxanthin etc. which have been reported to be present in the skin of various fishes.

The vitamin A content in the skin found to be proportional to the oil content.

In the previous study the authors have observed on various fish flesh that the relationship between the oil content of flesh and the vitamin A concentration in the oil is expressed by an equation. However in the present case such a relationship was not observed in the skin.

The content of the carotenoid in the skin of a whole fish did not differ among the individuals. When the dorsal side of the fish was compared with the ventral side, the vitamin A contents were found almost equal with each other. However, the carotenoid content in the dorsal side was about ten times as much as that of the ventral side.

Ⅰ. 緒 言

前報[1]に於て著者等は種々の魚の皮のA含量について報告したが，本報に於ては皮中に於けるAとカロチノイド色素との関係につき，マサバをモデルとして行った実験結果を報告する。

Ⅱ. 試 料

試料 No. 1～5 は昭和 30 年3月7日，6～8 は同 14 日築地市場に於て極く鮮度よく，且つ同一漁場で漁獲されたと考えられるものを求めた。試料魚から肉の一部をつけたまゝ皮をはぎ取り，まないたの上に拡げ上から少しづつ水を注ぎながら，へらと指先とで肉を丁寧にこすり落し，水を切って試料とした。本実験の試料皮は，皮下脂肪層の大部分と真皮層とから成っていると考える。

Ⅲ. 実験結果

実験は試料 No. 1～5 に於ては頭部を除く全魚体の皮につき行い，試料 No. 6～8 に於ては魚体の側線を境として背側と腹側とに分け，それぞれの皮について行った。

1955 年 10 月 28 日受理 東海区水産研究所業績B第226号（印刷費負担）

i) 黄色色素の分離

前報と同様に，試料皮から脱水芒硝とエーテルで油を抽出した。この油は濃黄色を呈し，その可視部吸光曲線は第1図の如くで，各溶媒中に於ける吸収極大の位置は第1表の通りである。次に常法通りこの油を鹸化し，濃黄色の不鹸化物を得，これを石油エーテル溶液としてアルミナクロマトグラフに掛け，石油エーテル，1%アセトン石油エーテル，5%アセトン石油エーテル，エーテルにて順次に溶出した。なおアルミナはメルク製を用いた。

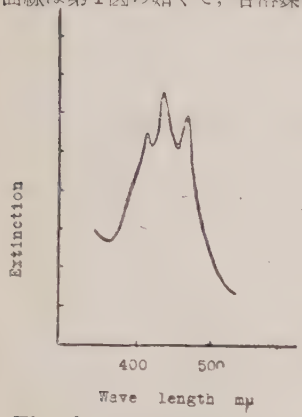


Fig. 1. Absorption curve of the mackerel skin oil in petroleum ether.
サバ皮油の可視部吸光曲線
(石油エーテル溶液)

Table 1. Absorption maxima of the mackerel skin oil and its yellow pigment fraction.
サバ皮油とその黄色色素画分の可視部吸収極大

Solvent		吸収極大 Absorption maxima λmμ		
CS_2	Whole oil	495～500	465	441
	Pigment fraction	499	465	441
$CHCl_3$	Whole oil	478	449	425
	Pigment fraction	478	449	425
Petroleum ether	Whole oil	465～470	437	415
	Pigment fraction	466	437	415
Ethanol	Whole oil	470	440	418
	Pigment fraction	470	440	418

a) 石油エーテル及び1%アセトン石油エーテル画分

僅かに黄色を帯びた溶液が少量得られたが，可視部吸光曲線は特定の吸収極大を有せず，これ以上の検索を行わなかつた。

b) ビタミンA画分

上記画分を除いた後，吸着層から5%アセトン石油エーテルでAを溶出し，比色法により定量した。本画分にAだけが溶出して来れば，溶液は殆ど無色の筈であるが，検液は僅かに黄褐色を呈していた。この色素については，量が甚だ少いため検索を行わなかつた。

c) 色素画分

A画分を除いた後の吸着層には，濃黄色の色素が多量に残存する。この色素層はアセトンの濃度を徐々に高めて行つても二層に分れない。恐らく単一の色素と考えられる。この色素（以下単に黄色色素と称す）の吸光曲線は第2図の如くで，原油の吸光曲線と全く同型をなし，各溶媒中に於ける吸収極

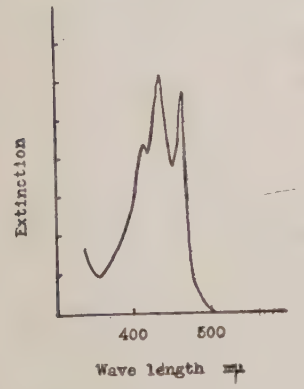


Fig. 2. Absorption curve of yellow pigment in the mackerel skin in petroleum ether.
サバ皮黄色色素の吸光曲線
(石油エーテル溶液)

Table 2. Compaison of the extinction of the mackerel skin oil and its carotenoid fraction.
サバ皮油とその黄色色素画分との吸光値の比較 (450mμ, in $CHCl_3$)

Sample number	全油に換算した色素画分のE値 / 全油のE値 Extinction of yellow pigment fraction converted into the whole oil. / Extinction of whole oil.
1	78
4	82
5	83

大の位置は第1表の如くで，原油の吸収極大と殆ど一致している。この色素の吸光値を原油に換算すると第2表の如くで，本色素はサバ皮のカロチノイド色素の大部分を占めている事が知られる。

なお本実験に用いた各試料魚については，吸光曲線の形状はいづれも同様であつた。

Lönberg[2] はサバ科の魚の皮についてキサントフイル（ルテイン）を報告して居り，又 Goodwin[3] によれば，魚皮中のカロチノイド色素は魚種の如何に拘らず，カロチン，キサントフイル（ルテイン），タラキサンチン，アスタキサンチンだけで，この他ビオラキサンチン，ゼアキサンチン等の存在については未だ確認されるに至つていないと云う。しかし本実験に於ける色素は，それらの何れとも吸収極大の位置が著しく相違している。

長倉[4] はサンマ尾端の黄色の色素について報告し，その吸収極大を *n*—ヘキサン中で 415～418，440，463 mμ と測定して居るが，この値とサバ皮の黄色色素とは極大の位置が殆ど一致している。但し氏の報告にはこの外の溶媒中に於ける吸収極大の位置の記載がないから，これ以上の比較は出来ない。

既往の文献中より，本黄色色素と吸収極大が最もよく一致するものを探すと，Sarcinaxanthin[5]（第3表）があるが，両者が同一物であるか否かについては今回は実験を行わなかつた。

本報に於ては，黄色色素の $E^{1\%}_{1cm}$ 450 mμ (in $CHCl_3$) を以てその量を示すこととした。

なお，参考迄に本色素の $SbCl_3$ 試薬による呈色物の吸光曲線を測定した。その形状を第3図に示す。発色の状況はAと異り，試薬添加後10数秒後（室温）に最大となり，其後数秒間色調は安定で以後徐々に褪色する。吸収極大は 625 mμ にあり，呈色物の $E^{1\%}_{1cm}$ 625 mμ と原色素の $E^{1\%}_{1cm}$ 449 mμ (in $CHCl_3$) との比は約 0.38 : 1 で，本色素の $SbCl_3$ 呈色物の吸光値はあまり高くないが，魚皮中にはその量が多いので，比色法により魚皮のAを測定する場合，黄色色素を除かないと大きな誤差を生ずることは前報に述べた通りである。

Fig. 3. Absorption curve of Carr-Price reaction product of yellow pigment of the mackerel skin.
サバ皮黄色色素のカールプライス呈色物の吸光曲線

Table 3. Absorption maxima of sarcinaxanthin[5].
Sarcinaxanthin[5] の吸収極大

Solvent	吸収極大 Absorption maxima λmμ		
CS_2	499	466.5	436
$CHCl_3$	480	451	423
Petrol	469	440	(415)
Ethanol	469.5	441	(415)

各試料魚について，皮の含油量及びAと色素の含量を測定した結果を第4，第5表に示す。

Table 4. The contents of vitamin A and carotenoid pigment in mackerel skin.
サバ皮のビタミンAと黄色々素含量

Sample number	体重 Body weight g	含油量 Oil content %	ビタミンA含量 Vitamin A content 油のA濃度 V. A in oil I.U.	組織 100 g 中A V. A in 100 g of tissue I.U.	色素含量 Carotenoid pigment content 油の色素濃度 $E^{1\%}_{1cm}$ 449 mμ of oil in $CHCl_3$	組織 100 g 中の色素 Pigment content in 100 g of tissue. ($E^{1\%}_{1cm}$ 449 mμ of oil × Oil content)
1	510	22.9	2.6	60	0.030	0.69
2	430	26.5	2.0	52	0.023	0.61
3	430	13.9	2.6	36	0.043	0.59
4	365	12.2	4.8	60	0.071	0.87
5	170	1.2	1.9	3	0.36	0.61

Table 5. The contents of vitamin A and carotenoid pigment in mackerel.
サバの皮と肉に於けるビタミンAと黄色々素の含量

Sample number	体重 Body weight	試料採取部位 Locality where sample was taken	皮 Skin 含油量 Oil content	皮 Skin 油のA濃度 Vitamin A in oil	皮 Skin 組織100g中A Vitamin A in 100 g of tissue	皮 Skin 油の色素濃度	皮 Skin 組織100g中色素 Pigment content in 100 g of tissue	肉 Flesh 含油量 Oil content	肉 Flesh 油のA濃度 Vitamin A in oil	肉 Flesh 組織100g中A Vitamin A in 100 g of tissue
	g		%	I.U./g	I.U.	$E^{1\%}_{1cm}$ 449 mμ of oil in $CHCl_3$	(E 449 mμ of oil × oil content)	%	I.U./g	I.U.
6	970	背部 Dorsal	27.7	5.6	155	3.72	1.03	3.6	6.7	25
		腹部 Ventral	32.5	3.8	123	0.42	0.14			
7	880	背部 Dorsal	36.4	3.6	131	2.59	0.94	7.7	5.2	40
		腹部 Ventral	40.7	2.4	98	0.24	0.096			
8	850	背部 Dorsal	35.4	2.1	74	2.36	0.84	9.6	3.6	35
		腹部 Ventral	36.9	3.5	129	0.25	0.092			

ii) サバ皮油中に於ける A 濃度と黄色色素濃度

第4表の結果から皮中に於けるAと黄色色素とはその存在の仕方が異ることが認められる。即ち皮油のA濃度は個体により2.5倍程度の差はあるが，含油量との間には一定の関係はみられない。一方，皮油の黄色色素濃度は個体により 10 倍以上の差があり，含油量の多いものの黄色色素濃度は低く，含油量の少いものの黄色色素濃度は著しく高い。

iii) 皮組織中の A 及び黄色色素の含量

皮油のA濃度は個体により差はあるが，皮のA含量は含油量によつて左右され，含油量の多いものに於てはA含量も多く，含油量の少いものに於てはA含量も少い。

しかし皮の黄色色素含量は含油量に拘らず，ほぼ一定した値を示している。

iv) 体の部位による皮中の A と黄色色素含量

3尾の試料魚につき体の側線を境として背側（青黒色）腹側（青白色）とに分け，それぞれの皮につきA及び黄色色素を測定した。第5表にみる如く，A含量は背側と腹側とで可成の差はあるが，特にどちらの側に多いかはこの結果からは明かでない。

黄色色素の含量は背側と腹側とで著しく異り，各試料魚共背側の皮は腹側の皮の 10 倍量の黄色色素を含むことが知られた。

なお本試料に於ては，肉のA含量も測定したが，皮のA含量は肉のそれよりも遙かに高い。この事は前報に述べた通りである。

IV. 考　　察

前述の如く，本報に於ける「皮」は真皮層の外に皮下脂肪層の大部分をも含むものを試料としたのであるから，真の意味で皮とは云えないであろうが，本実験の「皮」に於てはAの存在状態が肉とは異る事が認められる。即ち既に報告した通り，普通の魚に於ては肉の油のA濃度は個体によつて著しく異るが，肉組織一定量中のA含量には個体差は少く，魚種によりほぼ一定と考られる[1]。しかし本実験の結果によれば，皮に於ては肉と異り皮油の濃度には大なる個体差はなく，皮組織中のA含量はその含油量によつて左右され個体によつて著しく異る。皮油のA濃度は魚体の大小，魚体の部位等に拘らず大きな差はないが，魚体の大なるもの（老大魚）程一般に含油量が大であるから，概して魚体の大なるものほど皮のA含量も大である。

サバに於ては，全魚体の皮について皮組織中の黄色色素含量は魚体の大小，魚皮の含油量に拘らずほぼ一定であるが，魚体の背側と腹側とでは著しく異り，背側の皮には腹側の皮の 10 倍量の色素を含んでいる。

この事は，魚皮中のカロチノイドは魚の光感応に関与するという従来の説を裏付けるものかもしれない

が，この点は今後更に研究する予定である。

皮の含油量とその色素濃度については，含油量の低いものに於てはその油の色素濃度は高く，含油量の高いものに於ては低く，恰かも著者等が魚肉の含油量とその油のA濃度との間に認めた如き関係[7]が，皮の含油量と色素濃度との間に存在する如くにも見える。しかし本実験に於ける皮の油は，大部分皮下脂肪層に由来したものであろうから，上記の如き現象は単に一定量の色素が種々な量の油（色素を含まぬ）でうすめられたために起きたことかも知れない。

これらの点については更に吟味する予定である。

摘　　要

マサバの皮（皮下脂肪層の大部分を含む）中のAとカロチノイド色素につき調べた。

1. マサバ皮油中に一種の黄色色素が多量に存在し，其他のカロチノイドは極く少い。
2. 各種溶媒中に於ける吸収極大の位置から，この黄色色素は従来魚皮中に広く存在すると云われているキサントフイル，タラキサンチン等とは異ることを認めた。
3. 皮のA含量は，含油量の大なるもの程大であり，皮中の含油量を油のA濃度との間には肉に於ける如き関係は認められない。
4. 全魚体の皮については，皮組織中の黄色々素の含量には個体による差が少い。
5. 体の背側の皮と腹側の皮とではA含量は明かな差がないが，黄色色素の含量は背側の皮は腹側の皮の約 10 倍であつた。

本研究に終始御指導いただいた東秀雄先生に厚く御礼申上げます。

文　　献

1) 平尾秀一・山田充阿彌・菊地　嶺：日水会誌，**21**，454～457 (1955).
2) E. Lönnberg : Arkiv. Zool. **23** A (1931).
3) T.W. Goodwin : Biochemical Society Symposia No. 6., p. 63～82 (1951), Cambridge Univ. Press.
4) 長倉克男：日水会誌，**20**（4），286～287. (1954).
5) P. Karrer : Carotenoids, p. 319, Elsvier Pub. Co. Inc. (1950).
Yoshiharu Takeda and Tatuo Ohta : Z. physiol. Chem. 268 (1948).
6) 平尾・山田・菊地：日水会誌，**20**.，853～859 (1955).
7) 同　上　：日水会誌，**19**，1047～1056 (1954).

魚類肉中のビタミン B_6 含量

簗瀬 正明
（東海区水産研究所）

The Vitamin B_6 Content of Fish Meat.

Masaaki YANASE

The amounts of vitamin B_6 in the meat of various species of fish were determined by microbiological assay using *Saccharomyces carlsbergensis* as test organism.

From the results shown in Tables 2 and 3 it has been revealed that:

1) The individual differences of vitamin B_6 content in a unit amount of meat are very little among the same species regardless of size of fish. The fact is suggestive that vitamin B_6 would not be accumulated more than a certain amount as it performs an enzymic function and is constantly consumed for the metabolism.

2) In general, the meat of pelagic migratory fish, such as round herring, skipjack, and saury, contains amounts of vitamin B_6 far greater than that of sedentary or bottom fish, such as Alaska pollack, rock cod, and Blanquillo.

3) The meat of fresh water fish is poor in the vitamin B_6 content in comparison with that of marine fish excepting Alaska pollack, rock cod, and Blanquillo.

I. 緒　　言

ビタミン B_6（ピリドキシン，ピリドキサール，ピリドキサミン）は生体内のアミノ酸，糖類，脂肪の代謝に関与し，生化学的に重要な役割を果している。B_6 の生理的重要性は魚類に於ても例外ではないと考えるが，これに関する研究は殆んどない。魚類の B_6 含量についての報告も従来僅かで，しかも少数の魚類[1)-4)]又は Fish meal 等の水産製品[5)6)]につき，他のビタミンと共に B_6 を定量して居るにすぎない。三宅，林[7)8)]は魚類を初め諸種の水産物の B_6 について研究し，魚類体組織中の B_6 含量については血合肉に富む魚の肉は血合肉の少い魚の肉に比し B_6 が濃厚であるとした。先に東[9)10)]は魚類肝臓中の諸種のビタミンについて調査し，同種魚類に於けるそれらビタミン含量の個体差は動物の成長に必要なビタミン類に於ては大で，体内の新陳代謝に要せられるビタミン類に於ては小であることを認め，B_6 についてはこれが新陳代謝に関与するビタミンであるから，肝臓中含量の個体差は小である事を予想した。

著者は B_6 の生理作用より考えて，魚肉中の B_6 含量も同種魚類に於ては個体差は小であるが，生活環境の違った異種魚類に於ては相当の差異があると察した。

Bioassay により諸種の魚類について肉中の B_6 含量を測定し，これらの点を吟味した結果，予想の如く同種魚類に於ては個体差が非常に小さく，又一般に遠洋回游魚は定着魚に比し肉中 B_6 含量が大である事を確めた。

II. 実 験 の 部

i) 試　料　供試魚として可及的に新鮮な魚を使用し，同種の魚についてはなるべく体重，体長が著しく異なる個体のそれぞれを試料とした。

ii) 魚肉より B_6 の抽出　磨砕した普通肉（背部）0.3～1.0g に対し，0.055N 硫酸約 90cc を加え，20 ポンド，3 時間加水分解する。濾過後，濾液を苛性ソーダで中和して pH 約 5.0 となし，水を添加して全量を 100cc とする。これを適宜稀釈して B_6 測定に供した。

1956 年 3 月 15 日受理（印刷費負担）　東海区水産研究所業績 B 第 234 号

iii) **B_6 の定量法** *Saccharomyces carlsbergensis* を使用する Bioassy[11] により全 B_6 を定量した。

1) 基本培地　福井等[1]の方法に準じ，Table 1 に示す Niacin 補足の基本培地を用いた。

Table 1. Composition of assay medium for vitamin B_6.
(per 100 ml. double strength medium)

Glucose	10 g	Biotin	1.6γ
KH_2PO_4	110 mg	Ca • Pantothenate	0.5mg
KCl	85 mg	Inositol	5mg
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	25 mg	Thiamin • HCl	50γ
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	25 mg	Niacin	0.5mg
$MnSO_4$	0.5 mg	Potassium citrate, monohydrate	1g
$FeCl_3$	0.5 mg		
Hydrolyzed casein	0.8 g	Citric acid, monohydrate	0.2g

2) 接種菌　菌株は肝臓エキス及びブドウ糖を添加した酵母エキスの寒天培地に 30°C, 24 時間斜面培養した後，低温で保存した。1ケ月以内に植継ぐ。Bioassay の施行には 30°C, 24 時間の斜面培養を繰り返した新鮮な菌体を使用する。即ち此れを1白金耳採り 0.9% 滅菌食塩水に懸濁せしめ，懸濁液の透光度が約 80%（対照食塩水の透光度を 100% とする）となる様にする。此れを更に 10 倍に稀釈して接種用菌液とした。

3) 培養及び菌増殖度の測定　1.5×16cm の滅菌した綿栓試験管に基本培地 1cc を注下し，此れに 3～4 段階の濃度の魚肉抽出液を 1cc 宛加える。各段階の稀釈度の差は5倍とし，夫々2本備えた。

10 ポンド，10 分の滅菌後，カステン内で各試験管に菌液を1滴宛接種し，30°C, 16 時間培養する。培養後煮沸水中に5分間浸漬して菌の増殖を止める。菌の増殖度はベックマン分光光度計による培養液の吸光係数で表わした。其の際，培養液を 1.5 倍稀釈してキューベットを満たした。

魚肉抽出液による菌の増殖を同時に設けた B_6 標準系列の増殖曲線に挿入して抽出液の B_6 濃度を算出する。

4) 標準増殖曲線　*Sacch. carlsbergensis* のピリドキシン，ピリドキサール，ピリドキサミンに対する成長感度は研究者により幾分異なるが，大体同等であるとみなされる。著者は便宜上ピリドキシンを標準物質に採用した。ピリドキシン塩酸塩 0～5.0mγ/cc の範囲が標準増殖曲線の作成に適当であった。その1例

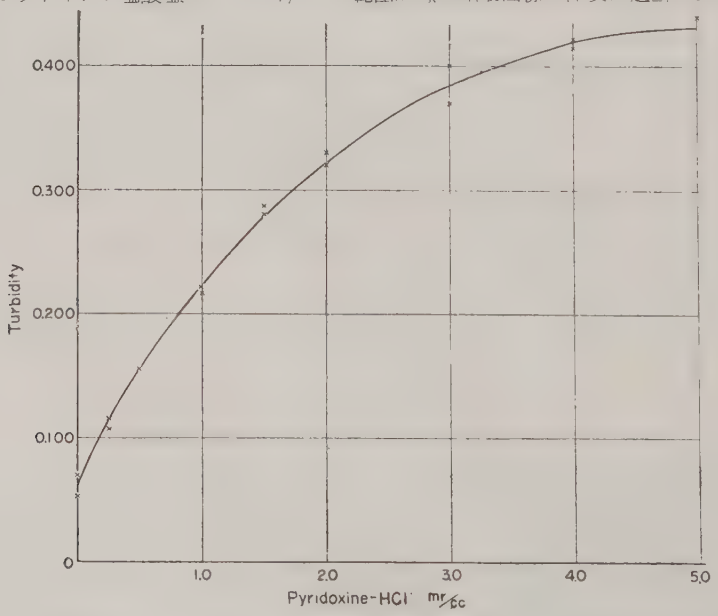


Fig. 1. Standard growth curve of *Sacch. carlsbergensis* based on turbidimetric observation after culturing for 16 hours at 30°C.

を Fig. 1 に示す。Blank にもかなり菌が繁殖するが，曲線作成に支障はない。かくして得られた魚肉中の B_6 含量は B_6 3型を含む全 B_6 含量を示す事になり，又塩酸塩の形態で表わされている。

Ⅲ. 実験結果並びに考察

海産魚について測定した肉中の B_6 含量を Table 2 に，淡水魚についての結果を Table 3 に示す。

Table 2. Vitamin B_6 content in meat of marine fish.

(B_6 content : γ/g., wet basis)

Species of fish	Body length cm.	Body weight g.	B_6 content of meat	Locality and date collected
ウルメイワシ Round herring *Etrumeus micropus*	21 18	150 75	19 11	Manazuru, Kanagawa Pref., Jan. 13, 1955
カツオ Skipjack *Euthynnus pelamys*	52.5 52.5	3100 3045	5.5 11.5	〃 May 12, 〃
ソオダガツオ Frigate mackerel *Auxis thazard*	42 26	1450 315	5.7 4.7	〃 Sept. 28, 〃
サンマ Saury *Cololabis saira*	28～30.5 (5 indiv.)	105～150	6.6	Tsukiji Fish Market, Tokyo, Sept. 25, 1954
マグロ Bluefin tuna *Thynnus thynnus*	27 20	555 170	5.4 3.7	Manazuru, Aug. 12, 1955
サバ Common mackerel *Scomber japonicus*	36.5 36	792 786	5.4 4.6	〃 Oct. 5, 1954
ボラ Mullet *Mugil cephalus*	26 17.5	430 150	4.3 4.2	Urayasu, Chiba Pref., Sept. 21, 1955
カマス Barracuda *Sphyraena pinguis*	27 21.5	225 90	4.7 3.9	Manazuru, Oct. 5, 1954
ヘダイ Porgy *Sparus aries*	20 14.5	330 125	4.5 4.7	〃 〃
ホオボオ Sea robin *Chelidonichthys kumu*	33 22	690 190	4.0 5.1	〃 〃
ヂカメキントキ Big-eyed catalufa *Priacanthus japonicus*	26.5 15.5	400 95	4.9 3.1	〃 Jan. 13, 1955
アジ Horse mackerel *Trachurus trachurus*	22 12, 13	160 30, 50	3.6 2.7	Tsukiji, Sept. 29, 1954
イサキ *Parapristipoma trilineatum*	30 14	532 53	2.4 1.7	〃 Aug. 12, 1955
カワハギ Trigger fish *Monacanthus cirrhifer*	20.5 14	370 100	1.9 2.4	〃 Dec. 18, 1954
ブリ Yellow tail *Seriola quinqueradiata*	64 34	5850 890	1.9 1.3	〃 Oct. 3, 1955
ヒラメ Flat fish *Paralichthys olivaceus*	29	360	1.3	〃 Sept. 28, 〃
スケトウ Alaska pollack *Theragra chalcogramma*	45 32	950 390	0.8 0.5	Kamo, Yamagata Pref., Nov. 30, 〃
	48 24.5	720 160	0.2 0.9	〃 Dec. 20, 〃
カサゴ Rock cod *Sebastiscus marmoratus*	22.5 16.5	310 120	0.3 0.5	Manazuru, Jan. 13, 〃
	22.5 16.5	310 180	0.6 0.8	〃 Aug. 12, 〃
サンノハベラ Wrasse *Pseudolabrus japonicus*	18.5 14.5	205 105	1.1 0.6	〃 Jan. 13, 〃
アマダイ Blanquillo *Branchiostegus japonicus*	41 19, 17	1460 110, 90	0.5 0.4	Oiso, Kanagawa Pref., Nov. 30, 〃

Table 3. Vitamin B_6 content in meat of fresh water fish.
(B_6 content : γ/g., wet basis)

Species of fish	Body length cm.	Body weight g.	B_6 content of meat	Locality and date collected
アユ Sweet smelt *Plecoglossus altivelis*	10.5～11	(3 indiv.)	1.1	Sagami River, Kanagawa Pref., June 2, 1955
	8～8.5	(4 〃)	1.3	
	8.5～9	(4 〃)	1.8	Motosu Lake, Yamanashi Pref., July 20, 1955
	7.5～8	(10 〃)	1.1	
オイカワ Minnow *Zacco platypus*	11	18	1.1	〃 〃
	11	17.5	1.5	〃 〃
フナ Crucian Carp *Cyprinus carassius*	24	493	1.0	Sagami Lake, Kanagawa Pref., June 25, 1955
	21	265	2.0	
	18.5	180	1.1	

Table 2、3 に見る如く，同種の魚類では肉中 B_6 含量の魚体の大小（魚の老若）による個体差は小で，何れの場合も2倍以内に止つている。本実験に使用した同種魚類の供試魚は大部分採集時期，場所の同じものであるが，スケトウ，カサゴ，アユの如く採集時期，場所を異にした例も含まれるので，恐らく採集時期，場所の如何に拘らず，同種魚類に於ては肉中 B_6 含量は個体により大差がないものと思われる。斯くの如く同種魚類に於ては肉中 B_6 含量の個体差が小であるのは，B_6 が魚類に於ても体内の新陳代謝に酵素的作用を有し，単位体重につき常に一定量だけ消費せられるので，体組織中に特に蓄積せられないためであろう。併し魚の種類が異なれば，肉中の B_6 含量にかなりの差があり，その差は最大数十倍に及んでいる。ウルメイワシ，カツオ，サンマ等血合肉の多い魚類の肉は概して B_6 が濃厚で，スケトウ，カサゴ，アマダイ等血合肉の少い魚類の肉は概して B_6 が稀薄である傾向が見られ，三宅，林[3]の観察と合致している。一般に遠洋洄游魚は定着魚より普通肉に対する血合肉の割合が多い。即ち活動性が大なる遠洋洄游魚は活動性が小なる定着魚に較べ，肉に B_6 が豊富であると云える。この事実は，B_6 の生理作用の実態を暗示していて興味深い。供試淡水魚の肉中 B_6 含量は魚種による差異が小で，何れも一般海産魚の肉中 B_6 含量よりは少ないが，スケトウ，カサゴ，アマダイ等よりは多い。

摘　　要

Sacc. carlsbergensis を使用する Bioassay により諸種の魚類につき，肉中のビタミン B_6 含量を測定し次の結果を得た。

1. 同種の魚類に於ては魚体の大小による肉中 B_6 含量の個体差は少なく，その差は2倍を越える事は殆んどない。これは B_6 が魚体内の新陳代謝に関与するビタミンであつて体内に蓄積されない為であろう。

2. 生活環境の違う異種の魚類間に於ては，肉中の B_6 含量にかなりの差異がある。遠洋洄游魚の肉は定着魚の肉に比し B_6 が濃厚で，その差は数十倍に達する。

3. 淡水魚の肉はスケトウ，カサゴ，アマダイ等の肉よりは B_6 含量が多いが，他の海産魚の肉よりは少ない。

終りに実験を指導せられ，且つ本報文を校閲せられた東秀雄先生，並びに実験に協力せられた村山繁雄，田部井菊子両氏に感謝する。

文　　献

1) 福井，岸部，谷： ビタミン，**6**，436 (1953).
2) 藤田　秋治： "ビタミンの化学的定量法"，誠文堂新光社，(1948)，p.305.
3) 柿本，柏田，栗山： 1955年4月，日水学会年会で発表.
4) Gray, D. J. S., *et al* : J. Sci. Food and Agr., **2**, 91 (1951).
Com. Fish. Abst., **4**, no.5, 17 (1951).

5) Pritchard, H and Wraige, D. R. : J. Sci. Food and Agr., **3**, 74 (1952).
Ibid., **4**, 172 (1953)
Com. Fish. Abst., **5**, no.10, 11 (1952).
Ibid., **6**, no.7, 13 (1953).
6) Teply, L. J., *et al* : J. Agr. Food Chem., **1**, 1204 (1953).
7) M. Miyake and K. Hayashi : Report of Facul. Fish., Pref. Univ. Mie, **1**, no.3 (1954).
8) 林，三宅，鈴木 : 1955 年 4 月，日水学会年会で発表.
9) 東 : 農化，**22**，44 (1948).
10) 東 : ビタミン，**7**，621 (1954).
11) L. W. Atkin, *et al* : Ind. Eng. Chem. anal. Ed., **15**, 141 (1943).
12) 大島 幸吉 : "水産動物化学"，朝倉書店，(1949)，上巻，p.27.

魚類幽門垂のビタミンB群（B_1, B_2, B_6 及び B_{12}）に関する研究

村山 繁雄・田部井菊子
（東海区水産研究所）

日本水産学会誌
第二十二巻 第二号 別刷
昭和三十一年六月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 22, No. 2, June, 1956

魚類幽門垂のビタミンB群（B_1, B_2, B_6 及びB_{12}）に関する研究

村山 繁雄・田部井菊子
（東海区水産研究所）

Studies on the Vitamin B Group (B_1, B_2, B_6 and B_{12}) in the Pyloric Appendages of Fishes.

Shigeo MURAYAMA and Kikuko TABEI

The vitamin B_1, B_2, B_6 and B_{12} contents in the pyloric appendages of several fishes were determined. The results obtained were summarized in Tables 1, 2, 5 and 6.

Of the amount of various vitamins contained in the pyloric appendages, B_1 ranged from 80 to 400γ%, B_2 from 170 to 840γ%, B_6 from 1 to 4.9γ/g and B_{12} was equivalent to 1.2 and 2.1 γ%.

However, among the same species of fish the vitamin B_1 and B_2 contents of the pyloric appendages does not change markedly. It appears that the pyloric appendages keep these vitamins in the constant amount needed for physiological function.

I. 緒　　言

魚類の肝臓，卵，肉等のビタミン類含量に関しては古くより研究されているが，魚類幽門垂に関してはビタミンA（以下単にAと記す）が詳しく研究されているだけで，其の他のビタミン類に関しては，僅かに橋本等[1]のB_{12}に関する研究及び柏田[2]のカツオ幽門垂のB群に関する研究があるのみである。

A含量の多いスケトオダラ・アブラガレイの幽門垂は，ビタミン油原料として使用され，又カツオ幽門垂は塩辛に利用されているけれども，その他の魚類幽門垂に於ては特別な用途が見出されていない。

魚類内臓が養鶏飼料として有効なことは既に明らかにされて居り，内臓の中でも肝臓が種々の有効成分を濃厚に含むことが知られているが[3]，幽門垂に関しては上述の如く研究が少ない。幽門垂の有効成分としては種々の因子が考えられるけれども，著者等は先ず幽門垂のB群即ちB_1，B_2，B_6，及びB_{12}に就て検討することにした。その結果魚類幽門垂中のB_1，B_2及びB_{12}の含量は肝臓のそれら含量に劣るが，可食部（肉）より概して濃厚に含まれており，B_6の含量は肝臓及び可食部（肉）の含量より遙かに劣ることがわかつた。幽門垂中のB群含量は同種の魚類ではその差異が少いことから，幽門垂はこれらB群の貯蔵器官ではなく，恐らく幽門垂の機能を維持するに必要なほゞ一定量が常に含まれるものと思われる。

II. 実 験 試 料

供試料は出来るだけ新鮮なものを選ぶようにした。すなわち真鶴・賀茂・浦安及び富士養鱒場に出張採取したものは水揚げしたものを直ちにドライアイスで凍結し試料とした。しかし築地市場で購入したものは鮮度が幾分劣つており，又清水に出張採取した試料は冷凍貯蔵が長時間に亘り，相当鮮度が低下したものである。

III. B群の定量法

B_1の定量はチオクローム法[4]により遊離型或は総B_1を測定し，B_2の定量はルミフラビン螢光法[5]に依り総B_2を測定した。

B_6の定量はSac. carlsbergensisを使用する微生物法[6]により，B_{12}はEuglena法[7]により測定した。

IV. 実験結果及び考察

（1） 幽門垂中のB_1及びB_2

諸種の魚類幽門垂のB_1及びB_2を測定した結果をTable 1及びTable 2に示す。

1956年4月3日受理（印刷費負担）東海区水産研究所業績B第235号

回游魚の幽門垂中のビタミン B_1 及び B_2 含量

Table 1. Vitamin B_1 and B_2 contents in the pyloric appendages of migratory fishes

魚種 Species	体長 Body length cm.	体重 Body weight g.	幽門垂重量 Pyloric appendages weight g.	幽門垂 100g 中 In 100g. of pyloric appendages B_1 (free) γ	B_2 γ	採取期日及び場所 Date and place of sampling
ウルメイワシ *Etrumeus micropus*	21	150	1.8	330	440	1955. 1. 13 Manazuru, Kanagawa Pref.
サケ *Oncorhynchus keta*	65		43	120	220	1954. 10. 10 Tsukiji Fish Market, Tokyo
ボラ *Mugil cephalus*	19	160				1955. 9. 22 Urayasu, Chiba Pref.
	21	205	0.45		530	〃 〃
	22. 5	295				〃 〃
	17. 5	150				〃 〃
	27. 5	440				〃 〃
	26	430	0.91		400	〃 〃
	24	350				〃 〃
サバ *Scomber japonicus*	36. 5	792		130	520	1954. 10. 5 Manazuru
	36	782		370	520	〃 〃
	30	380		140	610	1954. 12. 16 〃
	22	155		170	470	〃 〃
ヒラソオダカツオ *Auxis thazard*	41	1470			680	1955. 9. 28 Manazuru
	26. 5	350			680	〃 〃
	26	315			630	〃 〃
カツオ *Euthynnus pelamys*	38. 5	1310			840	1955. 9. 28 Manazuru
	35	905			700	〃 〃
	52. 5	3045			400	1955. 5. 11 〃
	52. 5	3100		400	380	〃 〃
	54	3150		140	480	1954. 5. 24 Shimizu, Shizuoka Pref.
メバチ *Pratynnus sibi*	118			80	480	1955. 3. 15 Shimizu
	150				580	〃 〃
キワダ *Germo macropterus*	146			170	620	1955. 3. 15 Shimizu
					410	1955. 5. 12 〃
マグロ *Thynnus thynnus*	233			110	480	1955. 3. 15 Shimizu
	27	555	11.0		230	1955. 8. 12 Manazuru
	20	170	3.25		450	〃 〃
マカジキ *Tetrapturus mitsukurii*	185			310	620	1955. 3. 15 Shimizu
クロカワ *Makaira mazara*	214		2400	240	580	1955. 3. 15 Shimizu
ブリ *Seriola quinqueradiata*	64	5850			170	1955. 10. 3 Manazuru
	34	890			300	〃 〃
ムロアジ *Decapterus muroadsi*	24. 3	175	1.56		200	1955. 8. 12 Manazuru
マアジ *Trachurus trachurus*	22	160		360	740	1954. 9. 29 Tsukiji
シマアジ *Caranx mertensi*	14	70	0.6	170	580	1955. 1. 13 Manazuru
ムツ *Scombrops boöps*	17. 5	100	0.9		370	1955. 8. 12 Manazuru
スケトオ *Theragra chalcogramma*	45	950		100*	330	1955. 12. 3 Kamo, Yamagata Pref.
	32	390		170*	460	
	33	290		170*	290	〃 〃
	48	935	15.4	80*	330	1955. 12. 9 〃
	26. 5	205	4.4	180*	380	〃 〃

* 総ビタミン B_1 を示す
Total vitamin B_1

底魚，根魚及び川魚の幽門垂中のビタミン B_1 及び B_2 含量

Table 2. Vitamin B_1 and B_2 contents in the pyloric appendages of bottom fishes, sedentary fishes and freshwater fish

魚種 Species	体長 Body length cm.	体重 Boby weight g.	幽門垂重量 Pyloric appendages weight g.	幽門垂 100g 中 In 100 g. of pyloric appendages B_1 (free) γ	B_2 γ	採取期日及び場所 Date and place of sampling
スミヤキ *Prometheichthys prometheus*	46.2	673	10		370	1955. 8. 12 Manazuru
	22.3	64.8	0.4		370	〃 〃
キントキ *Priacanthus hamrur*	26.5	400	2.4	110	190	1955. 1. 13 Manazuru
	15.5	95	0.5	90	440	〃 〃
メヂナ *Girella punctata*	23	350	5.9	130	360	1955. 1. 13 Manazuru
タカノハダイ *Goniistius zonatus*	27	400	1.1		430	1955. 8. 12 Manazuru
マトオダイ *Zeus faber*	33	960	10	190	190	1954. 12. 16 Manazuru
	26	465	6.1	190	440	〃 〃
ニザダイ *Xesurus scalprum*	20.5	295	1.4		270	1955. 8. 12 Manazuru
カサゴ *Sebastiscus marmoratus*	42.5	310			250	1955. 8. 12 Manazuru
	16.5	180			380	〃 〃
	22.5	310	1.3	90	410	1955. 1. 13 〃
	16.5	120	0.35	220	270	〃 〃
ホーボー *Chelidonichthys kumu*	33	780	4.6	190	330	1954. 12. 16 Manazuru
	18	150	0.5		280	〃 〃
ヒラメ *Paralichthys olivaceus*	29	360	0.5		670	1955. 9. 28 Manazuru
					330	1955. 5. 12 〃
カマス *Sphyraena pinguis*	27	225	1.1	190	380	1954. 10. 5 Manazuru
イサキ *Parapristipoma trilineatum*	29.7	537	1.3	550*	550	1955. 8. 12 Manazuru
	14.3	53	0.5	570*	570	〃 〃
ニジマス *Salmo irideus*	27.6	320			280	1955. 7. 20 Fuji Front Hatchery, Shizuoka Pref.

* 総ビタミン B_1 を示す
Total vitamin B_1

Table 1 は回遊魚幽門垂の B_1 及び B_2 含量，Table 2 は底魚・根魚及び川魚幽門垂の B_1 及び B_2 含量を示す。Table 1 及び Table 2 によれば，魚類幽門垂の B_1 及び B_2 含量は同種のものについてはその差が余り多くなく，異種の魚類でも遊離型 B_1 含量は 80～400γ%，B_2 含量は 170～840γ% でその差は精々数倍程度であつた。

Table 1 及び Table 2 により同一場所で同時に採取した大きさの異る同種魚類の幽門垂 B_2 の含量の比を算出すると Table 3 の如くなる。

魚類肝臓中のビタミン B_1 及び B_2 については，東等[8]が詳細に研究し，肝臓中の B_2 含量は同種の魚類でも個体により相当大なる変異がみられ，肝臓は B_2 を貯臓するのであろうと述べている。著者等の幽門垂に関する研究に於ては Table 3 に見られる如く B_2 含量の差異は 3 倍以下であり，東等が肝臓に見出した如き大きな差異は見られなかつた。即ち魚類幽門垂は肝臓と異なり，B_2 を特に濃厚に蓄積することなく，機能遂行上必要なほゞ一定量の B_2 を常時含有するのであろう。

大きさの異る同種魚類幽門垂のB_2含量の差異（同漁場で同時に漁獲されたもの）

Table 3. Fluctuation in the vitamin B_2 content in pyloric appendages of various size of the same species from the same sources

魚種 Species	幽門垂の B_2 含量 最大値/最小値 Max./Min. of V. B_2 content in pyrolic appendages	採取期日及び場所 Date and place of sampling
ボラ *Mugil cephalus*	1.32	1955.9.22 Urayasu
サバ *Scomber japonicus*	1.0	1954.10.5 Manazuru
	1.3	1954.12.18 〃
ヒラソオダガツオ *Auxis thazard*	1.08	1955.9.28 Manazuru
カツオ *Euthynnus pelamys*	1.2	1955.9.28 Manazuru
メバチ *Parathynnus sibi*	1.21	1955.3.15 Shimizu
マグロ *Thynnus thynnus*	1.96	1955.8.12 Manazuru
ブリ *Seriola quinqueradiata*	1.76	1955.10.3 Manazuru
スケトオ *Theragra chalcogramma*	1.59	1955.12.3 Kamo
	1.15	1955.12.9 〃
スミヤキ *Prometheichthys prometheus*	1.0	1955.8.12 Manazuru
キントキ *Priacanthus hamrur*	2.32	1955.1.13 Manazuru
マトオダイ *Zeus faber*	2.32	1954.12.16 Manazuru
カサゴ *Sebastiscus marmoratus*	1.52	1955.8.12 Manazuru
	1.52	1955.1.13 〃
ホーボー *Chelidonichthys kumn*	1.18	1954.12.16 Manazuru
イサキ *Parapristipoma trilineatum*	1.04	1955.8.12 Manazuru

Table 1及び Table 2のサバ・カツオ・マアジ・カサゴ肝臓中の B_1 及び B_2 含量を測定し，Table 4 の結果が得られた。この肝臓中の B_1, B_2 含量と幽門垂中の B_1, B_2 含量を比較すると幽門垂中の含量はいずれも肝臓の含量の数分の一程度である。

魚類肝臓中のビタミン B_1 及び B_2 含量

Table 4. Vitamin B_1 and B_2 contents in the liver of fishes

魚種 Species	体長 Body length cm.	体重 Body weight g.	肝臓重量 Liver weight g.	肝臓 100g 中 In 100 g. of liver		採取期日及び場所 Date and place of sampling
				B_1 (free) γ	B_2 γ	
サバ *Scomber japonicus*	30	380		600	760	1954.12.16 Manazuru
カツオ *Euthynnus pelamys*	52.5	3100		1600	1300	1955.5.11 Manazuru
マアジ *Trachurus trachurus*	22	160		810	1900	1954.9.29 Tsukiji
カサゴ *Sebastiscus marmoratus*	16.5	120	1.0	470	620	1955.1.13 Manazuru

(2) 幽門垂中の B_6 及び B_{12}

数種魚類幽門垂の B_6 及び B_{12} を測定した結果を Table 5 及び Table 6 に示す。

魚類幽門垂中のビタミン B_6 含量

Table 5. Vitamin B_6 content in the pyloric appendages of fishes

魚種 Species	体長 Body length cm.	体重 Body weight g.	B_6 γ/g.	採取期日及び場所 Date and place of sampling
カツオ *Euthynnus pelamys*	52.5 52.5	3045 3100	1.0 2.5	1955.5.11 Manazuru 〃 〃
サバ *Scomber japonicus*	36.5 36	792 786	1.0 1.4	1954.10.5 Manazuru 〃 〃
メバチ *Parathynnus sibi*	150 118		2.9 1.7	1955.3.15 Shimizu 〃 〃
マグロ *Thynnus thynnus*	233		1.1	1955.3.15 Shimizu
キワダ *Germo macropterus*	146		4.9	1955.3.15 Shimizu
マカジキ *Tetrapturus mitsukurii*	185		1.0	1955.3.15 Shimizu
クロカワ *Makaira mazara*	214		1.3	1955.3.15 Shimizu
ベニザケ *Oncorhynchus nerka*	65		2.0	1954.10.10 Tsukiji

魚類幽門垂中の B_{12} 含量

Table 6. Vitamin B_{12} content in the pyloric appendages of fishes

魚種 Species	体長 Body length cm.	体重 Body weight g.	B_{12} γ%	採取期日及び場所 Date and place of sampling
ヒラソオダガツオ *Auxis thazard*	41	1470	1.2	1955.9.28 Manazuru
カツオ *Euthynnus pelamys*	52.5	1300	2.1	1955.5.11 Manazuru

肉中の含量

Vitamin B_{12} content in the fresh of fishes

ヒラソオダガツオ *Auxis thazard*	0.4γ%
カツオ *Euthynnus pelamys*	1.2γ%

Table 5 によれば，幽門垂の B_6 含量は魚種間・魚体間の差が極めて少い。又幽門垂中の B_6 含量は肉及び肝臓の B_6 含量に比し遙かに低い値を示している。(三宅[9]及び簗瀬[10]の報告参照)

B_{12} に関しては僅かに2例のみの測定結果であるが，幽門垂の B_{12} 含量は肉より高い価を示している。(表の欄外参照)

Ⅳ. 摘　　要

1) 魚類幽門垂のビタミン B_1, B_2, B_6 及び B_{12} 含量を測定した結果，遊離型 B_1 は 80～400γ%，B_2 は 170～840γ%，B_6 は 1～4.9γ/g，B_{12} は 1.2 及び 2.1γ% であつた。

2) 魚類幽門垂のビタミン B_1 及び B_2 含量は同一魚種に於ては差異が少なく，恐らく幽門垂中には機能遂行上必要な略一定量を常時含有するものであろうと推論した。

本研究に当り終始御指導賜つた東秀雄先生，B_6 及び B_{12} の定量に当られた簗瀬技官並びに試料採取に当

り多大の便宜を与えられた平井政治氏に厚く御礼申上げます。

文　　献

1） 橋本芳郎・山田茂英・森高次郎： 本誌, **19**, 135 (1953).
2） 柏田研一・柿本大壱： 昭和 30 年 4 月　日本水産学会で発表.
3） 平井・夏井： 水産庁日本海区水産研究所利用部業績 (1952).
永田・小島： ビタミン, **4**, 433 (1951) 他.
高田・杉田： 醗酵工学雑誌, **28**, 366 (1950) 他.
川田・高橋： 本誌, **18**, 536 (1953) 他.
橋本芳郎・山田茂英・森高次郎： 本誌, **19**, 135 (1953).
富山哲夫他： 本誌, **21**, 941 (1955).
4） 八木国夫編集： 最新ビタミン定量法 (1954).
5） 藤田秋治： ビタミン, 2, 34 (1950).
6） Z. W. Atkin *et al*： *Ind. Eng. Chem. anal. Ed.*, **15**, 141 (1943).
7） S. H. Hutner *et al*： *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **70**, 118 (1949).
8） 東・井関： 日農化会誌, **18**, 369 (1942) ; **22**, 14 (1948).
9） Masato Miyake and Koichiro Hayashi： *Rep. of the Faculty of Fisheries, Prefectural Univ. of Mie*, 1, 455 (1954).
10） 簗瀬正明： 本誌, **22** 51 (1956).

天然ビタミン油よりビタミン A 濃縮物を経済的に製造する方法の研究—Ⅶ. ビタミン A 濃縮物のエステル化（其の 2）ケテンによるアセチル化

東　秀雄・衣巻豊輔
（東海区水産研究所）

日本水産学会誌
第二十二巻　第八号　別刷
昭和三十一年十二月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 22, No. 8, December, 1956

天然ビタミン油よりビタミン A 濃縮物を経済的に製造する方法の研究——Ⅶ. ビタミン A 濃縮物のエステル化（其の 2） ケテンによるアセチル化

東 秀雄・衣巻豊輔
（東海区水産研究所）

Studies on the Economical Manufacture of Vitamin A Concentrate from Fish Liver Oil—Ⅶ. Esterification of Vitamin A Concentrate 2. Acetylation with Ketene.

Hideo HIGASHI and Toyosuke KINUMAKI

Acetylation of vitamin A concentrate was examined, using ketene ($CH_2=C=O$) prepared in the generator illustrated in fig. 1. In the generator, vapour of refluxing acetone came in contact with a glowing grid of resistance wire and underwent cracking to produce ketene, CH_4, CO etc., and the ketene evolved in the gas stream along with CH_4 and CO was bubbled through the benzene solution of vitamin A concentrate.

The following results were obtained.

1). At room temperature, ketene reacted readily with vitamin A concentrate to give its acetate, and no catalyst was needed for this reaction.

2). The amount of ketene to complete acetylation was one mole per one OH group of vitamin A concentrate to be acetylated.

3). The loss of vitamin A due to destruction scarcely occurred in this method.

4). This method of acetylation was far simpler and more economical in the technique and operation than that with acetyl chloride and pyridine.

緒 言

本研究第Ⅵ報に於て酸クロリドによるビタミンA濃縮物（以下単にA濃縮物と記す）のエステル化に就て報告したが，操作がより容易で，且経済的なエステル化法であるケテン（$CH_2=C=O$）によるアセチル化について研究した結果をこゝに報告する。

ケテンは沸点 −56°C で，アルコール，酸等と直接反応して夫々エステル及び酸無水物を作るが，一級アルコールであるビタミンAとの反応も極めて容易である。A濃縮物の溶液にケテンを通ずるのみで，A濃縮物の Acetate が出来る。この際何ら触媒を要せず，室温に於て反応は進行し，ビタミンAの損失はない。反応後過剰のケテンを不活性ガスで追出し，溶剤を除去すればA濃縮物の Acetate が得られる。酸クロリドによるアセチル化の場合の如く，ピリヂンも不要且面倒な洗滌操作を全然行わないですむ。

ケテンは普通，実験室的にはケテンランプを使用してアセトンを熱分解して製造するが，工業的には無水酢酸の製造に使われる如き酢酸の熱分解による更に能率のよい方法もあるから，工業的にA濃縮物のアセチル化を行う場合には，アセチルクロリドによるエステル化方法よりも遙かに経済的に行い得る。

1956 年 8 月 30 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 253 号

実 驗 の 部

1) 裝　置

実驗に使用したケテン発生装置は，Fig. 1 に示す如きもので，1時間に約 0.5 mol のケテンを発生せしめ得る。

2) 試　薬

試薬はアセトン及びベンゾールでいずれも脱水精製したものを使用する。

3) 実驗方法並びに結果

i) ケテンの発生

Fig. 1 に示したケテン発生装置のフラスコ（C）にアセトンを入れ，これを加熱してアセトンを蒸溜還流せしめ，ケテンランプ(B)中の空気を追い出してからニクロム線に電流を通じ，約 700～750°C 程度に加熱し，アセトンを熱分解してケテンを発生せしめる。トラップ（F），（G）及び吸湿管（H）でアセトン及び僅かに副生する水を捕集する。流量計（I）の指示が一定になつてから反応容器（J）にケテンを通ずる。

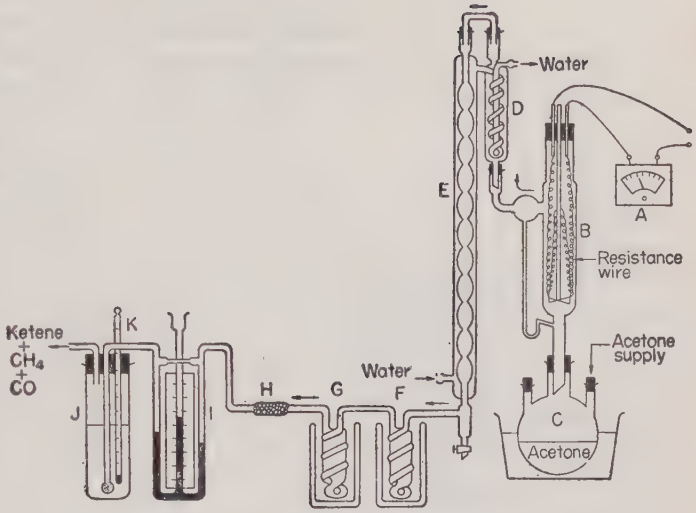


Fig. 1. ケテン発生装置 Ketene generator

A：電流計 Ammeter,　H：吸湿管 Absorption tube,
B：ケテンランプ Ketene lamp,　I：流量計 Flow meter,
C：三頸フラスコ Three neck flask,　J：反応容器Reaction vessel,
D,E：冷却器 Condenser,　K：温度計 Thermometer.
F,G：トラップ Trap,

このケテン発生装置によるケテンの発生量を知る為，反応容器（J）にアルカリ水を入れ，一定時間ケテンを

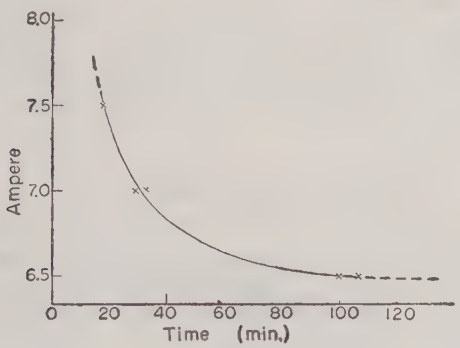


Fig. 2. ニクロム線の電流と 0.1 モルのケテンを発生するに要する時間との関係

Relation between the amperage of resistance wire and time required for the production of 0.1 mole of ketene.

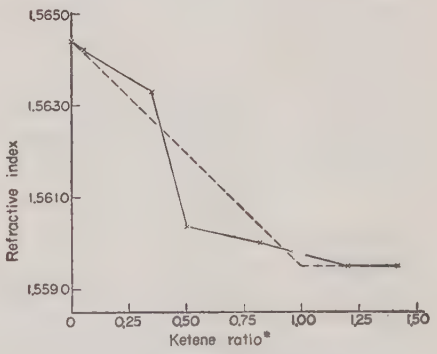


Fig. 3. アセチル化の進行と反応容器を通過するケテン量との関係

Relation between the rate of acetylation and the amount of ketene passed through the reaction vessel.

* Ketene ratio = $\frac{\text{The amount of ketene passed through the reaction vessel}}{\text{The amount of keten required theoretically for ac etylation}}$

Table 1. ケテンによるA濃縮物アセテイトの性状並びに回収率

Properties of vitamin A concentrate and its acetate prepared with ketene and the recovery in acetylation

原料 Material		重量 Wt. (gr.)	単位 V.A potency $\times 10^4$ U.S.P.U.	吸光比 E value ratio	屈折率 Refr. I. n^{40}	鹸化価 Sap. V.	回収率 V.A. recovery (%)
混合肝油 Mixed fish liver oil	A濃縮物 Vitamin A concentrate	3.65	113	0.764	1.5610		
	アセテイト Acetate	4.03	95.2	—	1.5470	—	93.2
	CH_3COCl によるアセテイト Acetate with CH_3COCl	4.0	96.5	0.747	1.5470	147	94.3
〃	A濃縮物 V.A. Conc.	23.0	241.4	0.670	—	—	—
	アセテイト Acetate	26.1	217	0.640	—	—	102.0
〃	A濃縮物 V.A. Conc.	5.25	74.8	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	5.73	65	—	—	—	94.9
マグロ肝油 Tuna liver oil	A濃縮物 V.A. Conc.	9.75	192	0.602	—	—	—
	アセテイト Acetate	11.66	159	0.576	—	—	99.2
〃	A濃縮物 V.A. Conc.	4.6	194.5		—	—	—
	アセテイト Acetate	5.1	172	0.622	—	—	97.5
〃	A濃縮物 V.A. Conc.	9.72	192	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	11.65	159	—	—	—	99.2
イシナギ肝油 "Ishinagi" liver oil	A濃縮物 V.A. Conc.	23.6	241.5	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	26.1	217	—	—	—	102
大鮫肝油 Shark liver oil	A濃縮物 V.A. Conc.	4.92	112	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	5.53	96.4	—	—	—	97.3
ヨシキリザメ肝油 Great blue shark liver oil	A濃縮物 V.A. Conc.	3.07	155.5	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	3.58	132	—	—	—	99.0
〃	A濃縮物 V.A. Conc.	3.49	163.5	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	3.96	145	—	—	—	100.5
イシナギ・鯨・混合肝油 Mixed liver oil of "Ishinagi" and whale	A濃縮物 V.A. Conc.	2.45	158.1	0.694	1.5689	—	—
	アセテイト Acetate	2.7	146	—	1.5570	145	—
スケソウ肝油 Pollack liver oil	A濃縮物 V.A. Conc.	38.2	217.8	—	—		—
	アセテイト Acetate	43.9	191.3	0.648	—	176.5	99.5
〃	A濃縮物 V.A. Conc.	19.8	195.5	0.642	—		
	アセテイト Acetate	20.4	173.8	0.624	—	191	91.8
アブラガレイ肝油 Flat fish liver oil	A濃縮物 V.A. Conc.	4.74	178	0.648	—	—	—
	アセテイト Acetate	5.41	151.8	0.636	—	—	97.5
ヨシキリ・ヒラガシラ混合肝油 Mixed shark liver oil	A濃縮物 V.A. Conc.	3.6	192.1	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	4.0	169	—	—	—	97.7

キハダ・メバチ混合肝油 Mixed tuna liver oil	A 濃縮物 V.A. Conc.	3.6	173.8	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	4.2	142.5	—	—	—	96.0
〃	A 濃縮物 V.A. Conc.	3.6	198	—	—	—	—
	アセテイト Acetate	4.2	164.2	—	—	—	97.3
シュモク・ヤジ混合肝油 Mixed shark liver oil	A 濃縮物 V.A. Conc.	2.3	182.8	—	—	—	
	アセテイト Acetate	2.7	155	—	—	—	99.5
アブラザメ Dog fish liver oil	A 濃縮物 V.A. Conc.	3.5	126.7	—	—	—	
	アセテイト Acetate	3.9	120	—	—	—	105.2

通じた後，残存アルカリを酸で滴定して算出した*。便宜上縦軸にニクロム線を流れる電流，横軸にケテン 0.1 mol が反応容器を通過するに要する時間をとつてみると，Fig. 2 が得られる。

ii) アセチル化に必要とされるケテンの量

先ずA濃縮物試料をベンゾールに溶解し，ケテンガスを通じてアセチル化する。この場合A濃縮物のアセチル化され得べき OH 基1個に対し，反応容器を通過するケテンが何 Mol 必要であるかを知らんとした。アセチル化の進行は屈折率の減少で示し，ケテンの通過量は OH 基1個をアセチル化するに要する理論ケテン量に対する比として表わすと Fig. 3 が得られる。

ケテンの発生量をこの装置で厳密に一定にすることは困難であるから，発生量が一定で順次にアセチル化が行われると仮定した場合の線（図では点線で示す）よりは点が多少ふれるが，大体に於て反応容器を通過するケテンが理論量に等しくなつた時，アセチル化が完了することが判る。

iii) アセチル化の完了した時期を知る方法

i) 及び ii) の結果より，試料の量とアセチル価が判れば必要ケテン量がきまるから，アセチル化に必要な大体の時間は Fig. 2 より求められる。

尚，アセチル化反応の完了の時期を求めるには，アセチル化反応による温度上昇を測定するのが便利である**。

即ち，A溶液の温度上昇が止み，溶剤の気化熱の為，逆に温度が下降するに至つたならば，反応は完了したものと認められる。

iv) 生成せるA濃縮物の Acetate の性状並びに回収率

アセチル化完了後，反応容器をはずし，一方の口より N_2 ガスを吹込み，過剰のケテンを追い出し，溶剤を蒸溜し去ればA濃縮物の Acetate が得られる。この方法による Acetate の性状を Table 1 に示す。この場合のA回収率は大体に於て 100 %に近く，アセチルクロリドによるアセチル化の場合と比較しても優れている。

摘　　要

ケテンによるA濃縮物のアセチル化につき検討し，次の結果を得た。

1) 触媒を使用せずして，反応は室温で進行し，この際Aの破壊される様な事はない。

2) ケテンの量はビタミンA濃縮物のアセチル化さるべき OH 基1個に対し1 Mol で充分である。

3) アセチル化によりAの損失は殆どない。

4) アセチルクロリド，ピリヂンを使用するアセチル化よりも，操作が簡単且経済的である。

本研究に当り，ケテンの製法其の他につき御教示をたまわつた東京工業大学岩倉義男教授及びその研究室員の諸氏に感謝いたします。

---

* アセトンの熱分解の結果生ずるガスは CH_4, CO 等とケテンとの混合物であるから，流量計の指示よりケテン発生量を求めることは困難である。

** 大量の試料を使用する時にはケテンの吸収による重量増加を測定する方法も便利である。

放射能汚染魚に関する研究—IV.
放射性鉄の確認について

天野慶之・戸沢晴巳・高瀬 明
(東海区水産研究所) (公衆衛生院)

Studies on the Radioactivity in Certain Pelagic Fish—IV.
Separation and Confirmation of Radioiron in Skipjack

Keishi AMANO, Harumi TOZAWA and Akira TAKASE

In the previous report, description was given to the analysis of radioactive elements separated from the muscle of a skipjack which had been caught by the R. V. "Shunkotsu-Maru" at a station near Bikini Atoll on June 19th, 1954. By ion exchanger technique, the presence of Zn^{65} was proved in a fraction withdrawn by 5% ammonium citrate at pH 4.18 from a column of Dowex 50 in which the ashed material was absorbed. But in another fraction obtained by elution with 0.5% oxalic acid, the nature of radioisotopes involved could not been ascertained.

Because of the weakness of radioactivity remaining in the muscle, the present study was mainly directed to analyzing redioactivity in the liver of the fish by the techniques almost as same as discribed in the previous report. And this time the unknown element, which can be eluted with 0.5% oxalic acid, was also obtained same as found in the muscle sample (Fig. 1). The unknown element was identified as radioiron (Fe^{55} and Fe^{59}) on the basis of the following evidences.

Elution curve of the element in question eluted from Dowex 50 with 0.5% oxalic acid well coincided with that of radioiron treated with the same procedure (Fig. 3). Another experiment for separation was made by flowing through a column of Dowex 1 with various concentrations of HCl as influent ; and both samples, the standard radioiron and the sample in question, gave quite similar elution curves in the portion of 0.6 M HCl as shown in Fig. 4. Energy of two gamma rays emitted from the element were found by a scintillation gamma ray spectrometer to be 1.1 MeV and 1.3 MeV respectively. These gamma rays were considered to be emitted from Fe^{59} (Fig. 5). However, as decay of the element was much slower than that of Fe^{59} (Fig. 6), the co-existence of some other radioisotope with a longer half life than Fe^{59} could be assumed. And the absorption coeficient of Al, Ag and Au for radiation of the element under study was calculated from three absorption curves shown in Fig. 7 ; values obtained are 115, 460 and 460 cm^2/g respectively. These values are almost the same with those of K X-rays exhibited by Fe^{55} (Table 1).

It is more feasible to consider that the appearence of the elements of such lower mass number as radiozinc and radioiron would be resulted from the hit of neutrons at the time of the explosion, unless these elements would be contained originally in the weapon. Because these radioisotopes can not be grouped to the so-called fission products.

In view of a fact that these heavy metals have high affinity with, and are readily taken into living organisms, the pollution of water mass resulted from the explosion test should be considered more serious than usual contamination caused by fission products.

緒 言

第3報に於ては俊鶻丸が採取したカツオ肉中の放射性同位元素を陽イオン交換樹脂 (Dowex 50) によつて分離した際、0.5% のシウ酸溶離部分と pH 4.1 のクエン酸アンモン溶離部分に夫々放射能が認められ，後

1956 年 3 月 5 日受理 (印刷費負担) 東海区水産研究所業績 B 第 232 号

者は放射性亜鉛（Zn^{65}）と確認せられたことを報告した。

我々はひきつゞき同じカツオの肝臓及胃の灰化試料について陽イオン交換分離を試み，肝臓灰化物中にやはり 0.5% シウ酸で溶離する放射性同位元素が相当量存在することを知つた。よつて更に検討を進めた結果，この元素は放射性鉄（Fe^{55} 及び Fe^{59}）であることを確認したので，こゝに報告する。

実験及び実験結果

1. カツオ肝臓及び胃に含まれる放射性元素の分離

俊鶻丸の採取したカツオ（第3報参照）の肝臓灰化物 0.2 g 及び胃の灰化物 0.15 g を 0.2 N の塩酸で溶解，濾過し，濾液を 100 cc としたもの（1 cc 当り肝臓 130 cpm，胃 86 cpm）を試料液とし，第3報の如くにして Dowex 50 による分離，計測を行つた。今回は溶離液採取にサイフオン法を用い，流出液 20 cc づつを分劃採取した。結果は第1図，第2図の如くである。

pH 3.5 のクエン酸アンモンを第3報の場合より多量（700 cc）に流したのは，第3報に述べた如く，この際クエン酸アンモンのアンモニウムイオンの大部分が樹脂を H 型から NH_4 型に変化するのに消費され

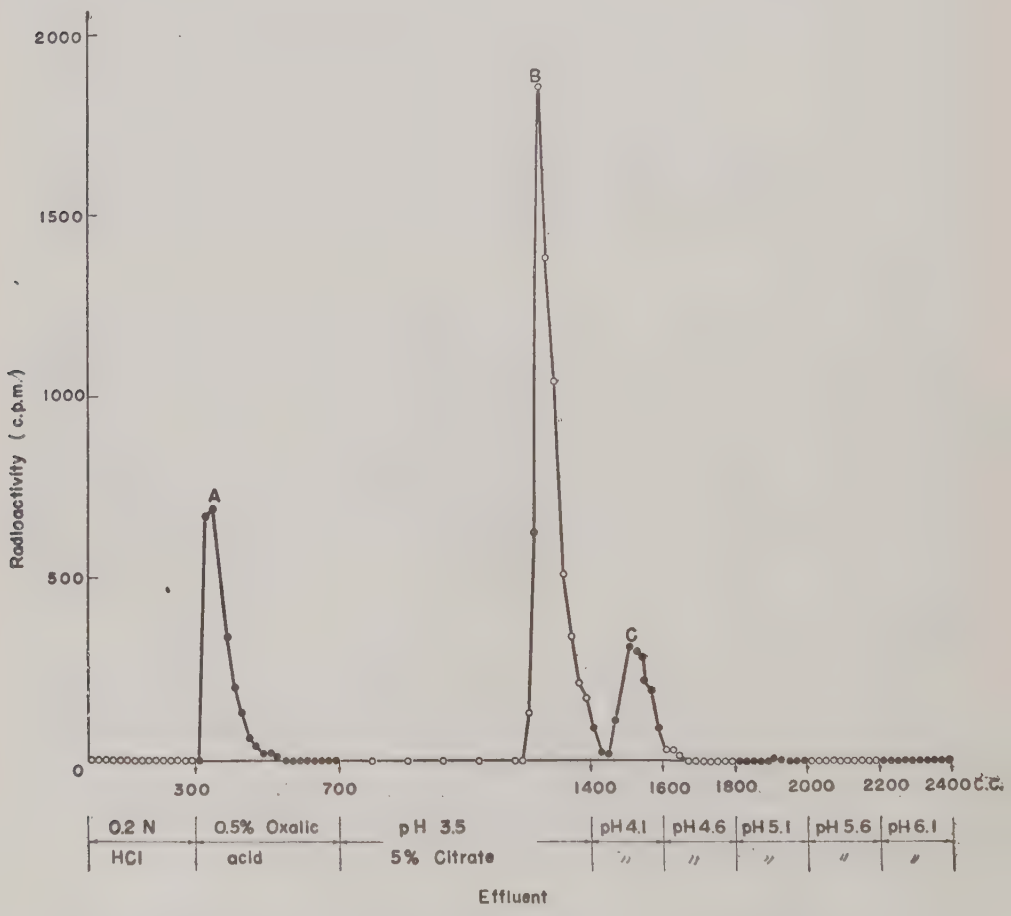


Fig. 1. Separation of radioelements contained in the liver of a skipjack by complexing elution from Dowex 50 resin.
Date of separation : March 10–24, 1955.

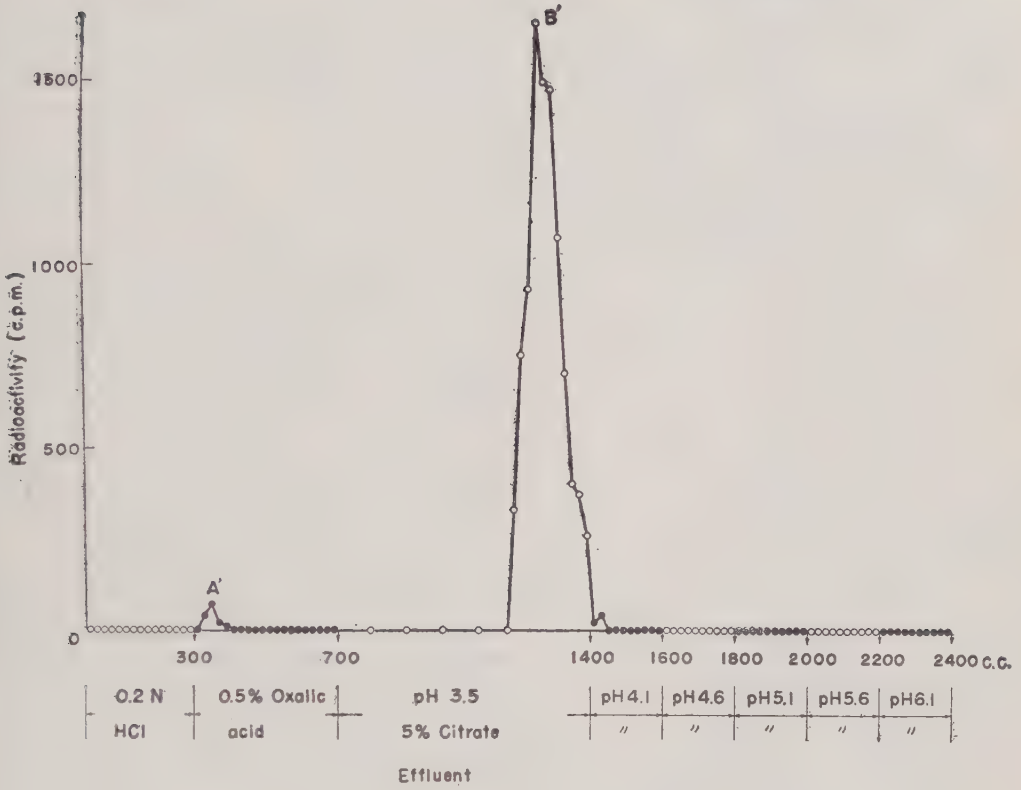


Fig. 2. Separation of radioelements contained in the stomach of a skipjack by complexing elution from Dowex 50 resin. Date of separation : March 10—24, 1955.

るので，この pH で移動する元素を溶離するには，第3報のときの液量（300 cc）程度では不十分と考えたからである。

第 1，第2図をみると，肝臓の場合は筋肉におけると同様 0.5% シウ酸で溶離する部分の放射能（第1図 A）がきわめてけん著であるに反し，胃ではきわめて微弱である（第2図 A'）。又両者とも pH 3.5 のクエン酸アンモン溶離部分にきわめて強い放射能がみられる（第1図 B，第2図 B'）。この放射能は筋肉の場合と同様 γ 線分析（第3報参照）結果から大部分が Zn^{65} によるものと推定された。第3報の筋肉の場合では pH 3.5 の部分に全く放射能がみられず，Zn^{65} は pH 4.1 の部分に溶離して来ている。ところが今回の結果はこれと明かに異っているので，この点を確めるため，Zn^{65} の塩酸塩を第 1，第2図と同一条件で処理したところ，やはり pH 3.5 の部分に溶離した。結局第3報の場合に pH 3.5 で Zn^{65} が溶離しなかつたのは，クエン酸アンモン液量の不足（前述）によるもので，今回は液量が十分であつたから，Zn^{65} も pH 3.5 で溶離して来たものと考えられる。

尚もし稀土類元素が存在していれば，やはり pH 3.5 の部分に溶離してくるはづであるが，その存否については現在のところ未確認である。

又肝臓の pH 4.1 クエン酸アンモン溶離部分（第1図C）には明らかに放射能が認められるが，胃にはこれが認められない。この溶離元素は γ 線を放出せず，又半減期，吸収曲線等も明らかに Zn^{65} とは異つているから，pH 3.5 で溶離しきれずに残つた Zn^{65} が，この部分で溶離されたものとは考えられない。目下希土類の存否検討と併せてこの元素の同定についても研究を続行中である。

2. 0.5% シウ酸溶離元素の同定

陽イオン交換分離を行った場合，0.5% シウ酸溶離部分に放射能が認められることは，河端[1]も佐鶴丸の漁獲したビンチョウの各組織について確めているが，岡野[2]は，このうち肝臓より得たものにつき γ 線分析を行い，Fe^{59} 又は Co^{60} の存在を推定した。又シウ酸で溶離される元素中半減期の割合長いものとしては，Fe, Zr, Nb などが知られている[3]ので我々は一応これらの元素に着目して以下の如く検討を行つた。

a) 放射性鉄及び放射性コバルトの 0.5% シウ酸による溶離

第1図でみると 0.5% シウ酸で溶離する未知元素は非常に溶離がすみやかで，溶離液 40 cc のあたりで最大値を示している。そこで鉄或はコバルトを第2図と同じ条件で溶離した場合，この未知元素と似たような行動をとるか否かを実験してみた。

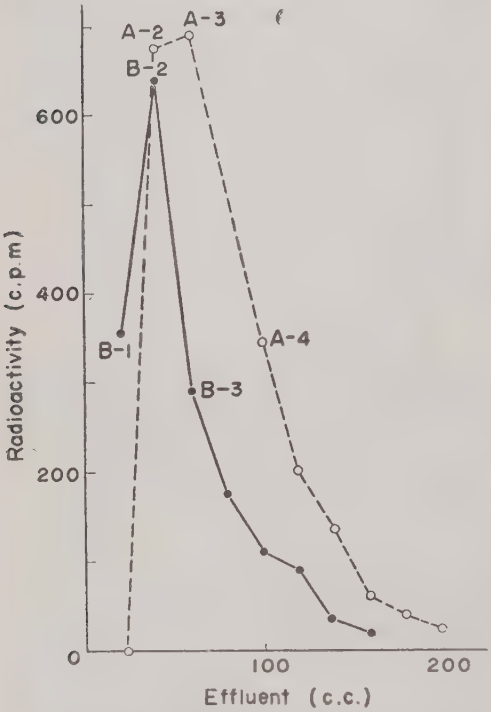


Fig. 3. Comparison between elution curves of radioiron and the element contained in the liver of a skipjack.
An influent used was 0.5% oxalic acid.

第3図はその結果を示す。破線は比較のために掲げた第1図のシウ酸溶離曲線，実線は放射性鉄（塩酸塩）を第1図に於けると全く同様な条件で処理した時の溶離曲線であつて，両者はよく一致している。放射性コバルト（Co^{60}）も同一条件で処理したが，1,000 cc 流しても溶離されなかつた。尚 Zr, Nb については実験出来なかつたが，木村等の報告[4]から推定して恐らく鉄と大差ない溶離曲線を示すと思われる。

b) 陰イオン交換樹脂による未知元素の分離

Kraus 及び Moore[5][6] は Ni, Co, Fe 等いわゆるせん移元素の分離，及び Zr, Nb の分離に陰イオン交換樹脂を用い，各種濃度の塩酸で溶離して良結果を得ている。そこでわれわれもこの方法に従つて未知溶離元素の分離を試みた。即ち 1.0 cm^2 × 10 cm の Dowex 1 (200～400 メッシュ) 層に試料の濃塩酸溶液 (1～2 cc) を加えて吸着させ，12 M (10 cc)，9 M (30 cc)，6 M (10 cc)，3 M (10 cc)，0.6 M (20 cc) の HCl を毎分 0.5 cc の速さで順次に流し，各溶離液を蒸発乾固してその放射能を計測した。試料としては肝臓灰化物のシウ酸溶離部分（第3図の A—2, —3, —4 を混合したもの），及びこれと同一条件で処理して得た放射性鉄のシウ酸溶離部分（第3図の B—1, —2, —3 を混合したもの）を用いた。試料は濃硫酸少量を加え，赤外ランプで加熱分解せしめてから濃塩酸を加え，カラムに吸着せしめた。

結果は第4図の如く未知元素の溶離曲線は 0.6 M HCl の部分にあるのみで，放射性鉄のそれと全く一致している。

Co^{60} が存在していれば 3 M の部分に溶離される筈であるが，これに相当する放射能は全く認められない。又 Zr^{95}—Nb^{95} については，予備実験としてあらかじめ Dowex 1 の樹脂柱に Zr^{95}—Nb^{95} を吸着させ，第4図の方法と同じ条件で溶離を行つたところ，9 M の部分に或る程度溶離されるが，相当量が樹脂柱内に残留し，6 M 10 cc, 3 M 10 cc, 0.6 M 50 cc を流しても全く溶離されなかつた。(Kraus は Zr—Nb の分離の際 0.5 M の HF を添加した HCl を使用している)。よつて上の実験（第4図）で，未知元素中に Zr^{95}-Nb^{95} が存在していれば樹脂柱内に残留する危険性があるので，更に 0.6 M HCl 30 cc を流して問題の元素を完全に溶離した後，樹脂を灰化，測定したが，放射能は認められなかつた。即ち Zr^{95}-Nb^{95} も存在しないことが判る。

c) 未知元素の γ 線スペクトル分析

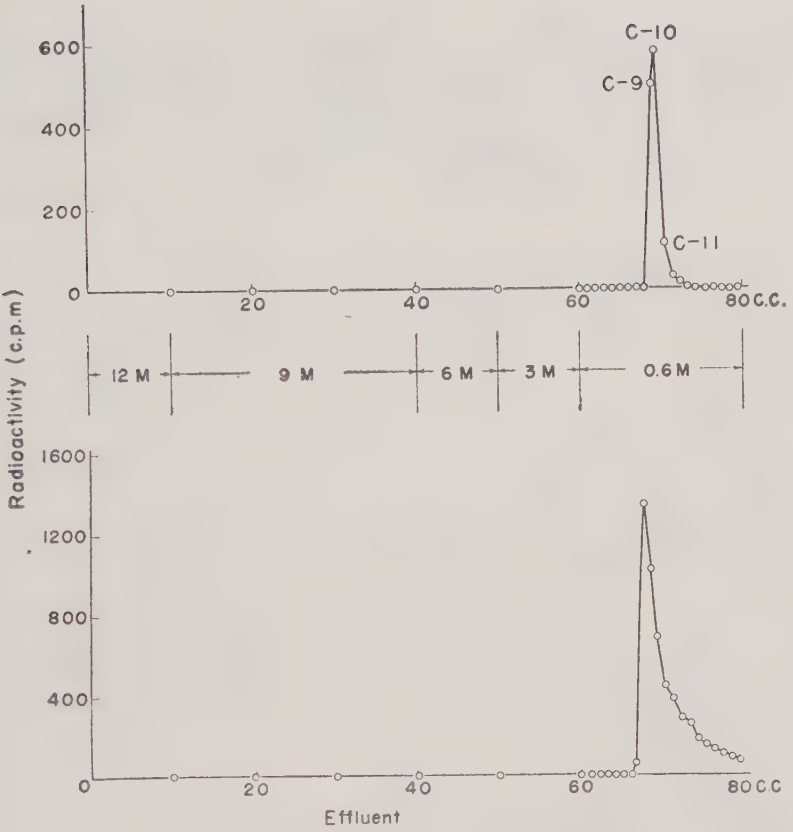


Fig. 4. Elution of radioiron and the element under study from Dowex 1 resin with HCl of various concentrations.
Upper : elution curve of the element
Lower : elution curve of radioiron

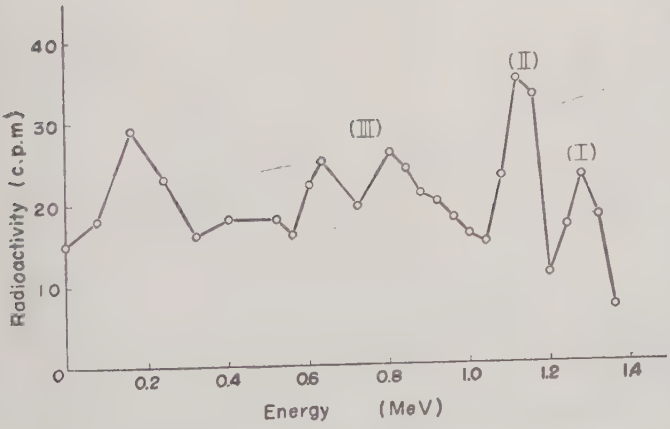


Fig. 5. Pulse height distribution curve of gamma ray emitted from the element under study. Values obtained was calibrated with energy scale.

放射性同位元素がγ線を放出する場合そのエネルギーは元素に固有な値をとるから，γ線エネルギーを測定するのは同位元素決定上極めて有力な方法である。未知元素はγ線を放出することが判つたので，我々はシンチレーションγ線スペクトロメーターによつてそのエネルギーを測定した。

シンチレーションカウンターに生ずるパルスの電圧は，検出器にあるNaI (Tl) 結晶にγ線が当つた時に生ずる光電子或はコンプトン電子のエネルギーに比例し，光電子のエネルギーはγ線の固有エネルギーに対応するから，結局パルスの電圧分布を知ればγ線のエネルギーを算定

することが出来る。

第5図はこの方法に従つて第4図のC—9, —10, —11を混合したものを試料として測定した未知元素の γ 線エネルギー分布曲線である。図中Ⅰ, Ⅱの極大値はそれぞれ約 1.3 MeV, 1.1 MeV の γ 線エネルギーに相当するものであつて(Ⅲ以下はコンプトン電子或は散乱によるものと思われる), このエネルギーに近い2本の γ 線を放出する半減期の長い放射性物質は Fe^{59} か Co^{60} 以外にはない。

然しa) 及びb) 項によつてこの未知元素は Co^{60} でないことが確認されているから, この2本の γ 線は

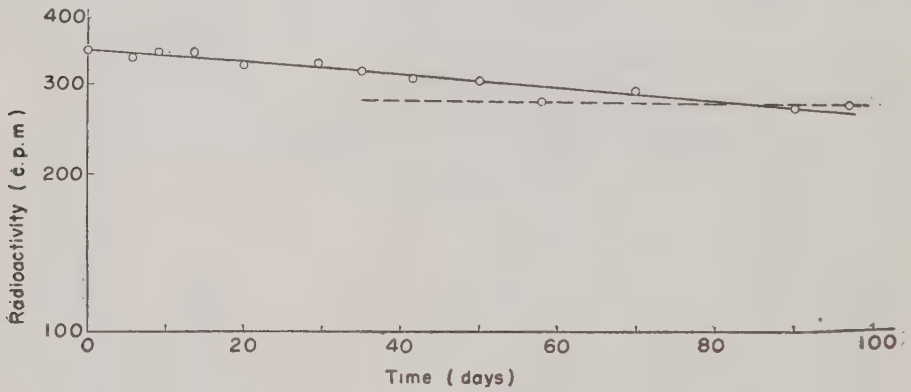


Fig. 6. Radiation decay curve of the element in question.
Date of measurement : June 21—Sept. 25, 1955.

Fe^{59} によるものと考えられる。

d) 減 衰 曲 線

減衰の測定は6月 21 日より9月 25 日まで行つた。第6図はこれにより得た半対数の減衰曲線である。

減衰は非常にゆるやかであつて, Fe^{59} の半減期 (47 日) から期待される値とは全く一致しない。又その曲線形は大体2本の直線からなるものゝようである。これらの点からみてこの未知元素中には Fe^{59} のみが存在するのでなく, もつと半減期の長い元素が混在することが推定される。しかし b) 項で明かなようにこの元素中には鉄以外の他の元素は存在しないと考えられるから, 混在する元素は鉄の同位元素, 特に Fe^{55} である可能性が大きい。

e) Fe^{55} に起因する K—X 線の存在

Fe^{55} の存在を知るためには, その放出する固有の K—X 線の存否を知るのが最も確実である。或元素の K—X 線の吸収係数は吸収板に用いる元素の質量数によつてそれぞれ固有の値をとるから, 数種の吸収板を用いておのおのの吸収係数を比較すれば, そのK—X線がどの元素に起因するかが明らかとな

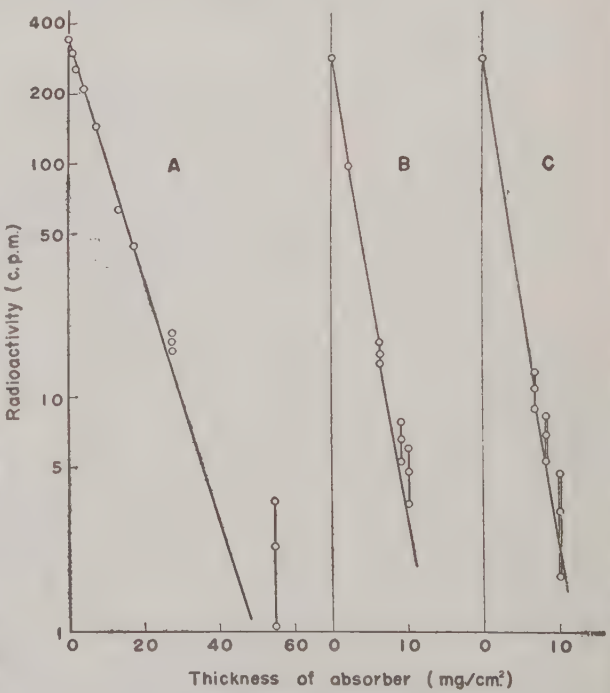


Fig. 7. Absorption curve of the element under study
A : Aluminum foils were used as absorbers
B : Silver foils were used as absorbers
C : Gold foils were used as absorbers

る。我々はこの方法を用いて未知元素中に Fe^{55} に起因する K—X 線が存在するか否かを確めた。

第7図は左よりそれぞれ Al, Ag, Au を吸収板として用いた時の未知元素の吸収曲線である。試料は c) 及び d) 項に用いたと同じ試料を十分放置し，あらかじめ γ 線スペクトロメーターで Fe^{59} が非常に減衰しているのを確めてから使用した。これから吸収係数を算定すれば

Al の場合	115 cm^2/g
Ag 〃	460
Au 〃	460

となる。このように Al による吸収係数と Ag, Au による吸収係数とが大きく異るのは，この場合の放射線が β 線でなく X 線である証拠である。このような K—X 線を放出し，半減期の長い物質としては Fe^{55}, Ni^{63}, Zn^{65} が考えられるが，これ等の物質の K—X 線の Al, Ag, Au による吸収係数の既知の値と，この未知物質の吸収係数を比較すれば第1表の如くとなり，未知物質の吸収係数は Fe^{55} のそれに非常に近いことが分る。

Table 1. Absorption coefficients of Al, Ag and Au for X-rays of the element under study compared with known coefficient values of these metals for K X-rays of Fe^{55}, Ni^{63} and Zn^{65}.

Source of X-rays	Absorption coefficient Absorbers used		
	Al	Ag	Au
	cm^2/g		
Fe^{55}	94	410	330
Ni^{63}	62	280	265
Zn^{65}	36	174	158
Element under study	115	460	460

要約及び結論

以上の実験結果は次の如く要約できる。

1) カツオの肝臓及び胃の灰化物を陽イオン交換樹脂により分離し，特に肝臓においては 0.5% シウ酸溶離部分，pH 3.5 クエン酸アンモン溶離部分，pH 4.1 クエン酸アンモン溶離部分にそれぞれ放射能を認めた。

2) 肝臓の 0.5% シウ酸溶離曲線は同一条件における放射性鉄の溶離曲線と一致したが，放射性コバルトはシウ酸によっては溶離し得なかった。

3) シウ酸で溶離する未知元素を陰イオン交換樹脂に吸着させ，各種濃度の塩酸で溶離した場合の溶離曲線は同一条件における放射性鉄の溶離曲線と一致し，Co^{60}, Zr^{95}, Nb^{95} に相当する放射能よりなるものとは認められなかった。

4) γ 線スペクトル分析によれば未知元素の放出する高エネルギー γ 線は Fe^{59} 或は Co^{60} の γ 線に相当するものである。

5) 未知元素の半減期は Fe^{59} の半減期よりはるかに長く，Fe^{59} よりも半減期の長い同位元素の混在を推定せしめる。

6) 未知元素は K—X 線を放出しその Al, Ag, Au 吸収板による吸収係数値は Fe^{55} の K—X 線の既知の値に非常に近い。

以上によってわれわれはカツオ肝臓の 0.5% シウ酸溶離部分に存在する元素は Fe^{55} 及び Fe^{59} であることを確認した。尚この結果はカツオの肝臓のみについて得られたものであり，したがって第3報にのべたカツオ筋肉のシウ酸溶離元素は現在のところ未確認のままである。しかし本報の a), b) 項に述べた事実から 0.5% シウ酸で溶離する元素は放射性鉄か Zr^{95}-Nb^{95} 以外には考えられず，しかも代謝物質の種類に於て筋肉よりはるかに複雑な肝臓に含有されていない Zr^{95}-Nb^{95} が，筋肉に多量含まれる可能性はまずないといってよいであろうから，筋肉のシウ酸溶離元素も放射性鉄と考えて差支えないであろう。

Zn^{65} にしても Fe^{55}, Fe^{59} にしても，かかる質量数の低い元素は核分裂生成物質とは考えられないから，もしこれらのものが実験に使用された熱核爆弾中にはじめから入れられてあったのでないなら，爆発時の中性子しょう撃によって二次的に生成したものであろうと考えられる。このような重金属元素は生物に対する濃和性がきわめて高いから，1954 年のビキニ環礁に於ける水爆実験による放射能汚染は，単なる核分裂生成物質による汚染に比しはるかに重大であると云えよう。

終りに臨み，最も重要な協力者として γ 線スペクトル分析及び K—X 線吸収係数決定のための実験を御

引受下より，実験全般にわたつて適切な指導と助言を与えられた科学研究所・岡野真治氏，イオン交換分析について御指導下さつた東京大学理学部・本田雅健助教授，討議に加わつて頂いた東海区水産研究所・山田金次郎技官，予防衛生研究所・河端俊治技官，並に放射能計測に従事せられた東海区水産研究所・竹田綾子氏に感謝の意を表する次第である。なお本研究費の一部は文部省よりの科学研究費（綜合）及び厚生省よりの放射能被害調査研究費によつた。記して謝意を表わす。

文　　献

1) 河端俊治：私信
2) 岡野真治：私信
3) 本田雅健，垣花秀武，吉野論吉：イオン交換樹脂 ―基本操作と応用― 広川書店，東京，昭和30年，73頁。
4) 木村健二郎　他15氏：分析化学，**3**，335 (1954).
5) KRAUS, K. A. and MOORE, G. E.：*J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2900 (1951).
6) 〃　　：*ibid.*, **75**, 1460 (1953).

A Note on the Poison of a Barracuda, *Sphyraena picuda* Bloch & Schneider

Yoshiro Hashimoto*
(Tôkai Regional Fisheries Research Laboratory)

Recently, B. W. Halstead and W. M. Lively[1] reviewed on ichthyosarcotoxism and pointed out the presence of four clinically distinct types : tetrodon, gymnothorax, scombroid, and ciguter a. Among them, the poison contained in tetrodon[2] and the histamine-like substances[3], produced in scombroid fish *post mortem* by the action of bacteria, have been clarified considerably. But the nature of poisons in other types remains obscure up to the present. For instance, there has been no report on the chemical nature of barracuda poison, whereas several poisoning cases were recorded[4]~[6] and the toxicity of barracuda has been known from old.

In 1949, the author had an opportunity to obtain a small amount of the flesh of a barracuda which had caused an outbreak of food poisoning in Tokyo, and attempted the isolation of the poison. Although the result obtained is rather fragmental, it will be reported here, hoping that the author's experiences may be useful to the workers engaging in the study on fish poisons, a problem rising in importance.

I. Case report

On the 20th of May, 1949, an outbreak of food poisoning occurred in Tokyo from ingestion of a barracuda and about thirty persons of five families who had eaten the flesh were all poisoned. By the investigation of the authorities, this fish was found to be brought about by a tuna-catching boat perhaps from the tropical region of the Pacific Ocean and supplied to consumers by a fish dealer. The correct position of catch was uncertain. The fish was about 1 m. in length and determined as barracuda, *Sphyraena picuda* Bloch & Schneider by Dr. T. Abe in this laboratory.

About an hour after eating the fish, numbness in lips and mouth appeared in all patients at the first place, and this was followed by oral paresthesia, tottering and drunkenness. There was slavering in heavy cases, but no vomiting, nausea, or diarrhea. Although symptoms were very severe, all patients appeared to have recovered within two days without leaving ill effect.

As the causative fish had been preserved in a good condition and none of patients was conscious of any putrid odour or abnormal taste, it was hardly conceived that the poisoning was due to the bacterial deterioration of the fish.

Received February 13, 1956. (印刷費負担) 東海区水産研究所業績 B 第 233 号
* Present adress : Laboratory of Fisheries Chemistry, Department of Fisheries, Faculty of Agriculture, Tokyo University, Tokyo.

II. The history and toxicity of the experimental material

By the courtesy of Mr. K. ISHIKAWA, a technical officer of The Metropolitan Office, the author obtained 55 g. of the fillet boiled with soy which had been saved by a family and recovered by the officials after the outbreak. A part of the material was preserved in a refrigerator and the other was stored in methanol, after dividing fillet into each 5 g. portion. In methanol, the material was preserved for about 2 months at the longest, until the experiment ended.

A cat weighing 285 g., which had eaten 1.0 g. of the flesh, showed typical symptoms, as described later in III-A)-b). However, the author failed to detect the poison by the method devised by him and M. MIGITA[7)–9)] for the determination of paralytic poisons in puffer and shellfish. Namely, mice injected methanol extract were asymptomatic at all. This necessitated scrutinizing the sensitivity of mice and the extraction method.

It was found that mice were less susceptible for the poison and 0.2 g. of the barracuda flesh caused only weak and indistinct symptoms without death, whereas 5.0 g. of it were fatal to a young cat weighing 280 g. Furthermore, it was also confirmed that the poison was soluble in ether and might be removed off in our extraction method for paralytic poisons, which implies a procedure to wash off fats with ether from the methanol extract.

III. Symptoms of test animals.

A) Cats

There was no vomiting, diarrhea or convulsions through the intoxication of cats.

a) *The most severe case observed* Thirty six mg. of oily substance, obtained by methanol and ether extraction, were given to a young cat weighing 280 g. with some milk. The cat had taken up it within about 20 minutes and revealed the first sign of intoxication 5 minutes later, beginning to scratch her mouth by fore legs, just-like she might feel numbness of lips and mouth. Soon later, the cat became to walk with tottering steps as drunk with wine and scratched her mouth more frequently. Then, she became unable to be standing rightly and fell down in staggering. In thirty minutes after the first appearance of symptoms, she fell down into a deep sleep and waked up no more. The contractibility of pupil was markedly lessened within an hour and a half and the pupil dilated entirely within two hours from the first. Moreover, the cat slavered slightly in a coma. After eighteen hours, the cat was found to be dead.

b) *Weak cases* The cats fed the poison revealed the first symptoms, scratching mouth or tottering steps, within 20 to 60 minutes and then fell down flat on their belly. After sleeping for an hour or two, cats recovered without any ill effect, though instability in walking remained 30 minutes or so thereafter.

B) Mice

One m*l*. of the plain water extract or methanol extract corresponding to 0.5 g.

of the flesh was injected intraperitoneally to each of four mice weighing from 18 to 20 g. Mice injected revealed hypoactivity, a slight reel and scratching face with fore limbs for about an hour, but recovered entirely two hours later from the injection. The mice fed the methanol extract equivalent to 0.3 g. of the flesh showed the same symptoms as injected mice.

These symftoms were ambigious and not conclusive, because the untreated mice also scratch or touch their mouth and face rather frequently and the mice injected crude extract of fish organ reveal sometimes a disorder in walking.

IV. Extraction of the poison

A) Extraction with methanol and ether

The methanol extraction was attempted in the the first place : namely, 5 g. of the minced flesh were extracted three times with each 40 m*l*. portion of methanol acidulated with acetic acid to pH 3.8. Then, methanol was driven off under 40°C. *in vacuo* and the residue was freed from fats by washing three times with 5 m*l*. portions of ether. A half gram of fat-free extract was thus obtained and 0.2 g. of it was fed to a cat weighing 285 g., which did not show any symptom.

On the other hand, 36 mg. of oily substance, obtained from the ether-soluble fraction on dryness, was proved to be fatal to a cat as described above in III-A)-a).

These results demonstrated clearly that the poison in question is soluble in methanol and ether and differs apparently from the paralytic poisons in puffer and shellfish.

B) Acetone extraction

To remove lipoids from ether-soluble fraction, which may be the contaminant of the poison, acetone extraction was attempted. The methanol extract from 5 g. of material was transfered into a separating funnel with a small portion of water and extracted four times with 15 m*l*. portions of ether. After thorough washing with water, the ether fraction was filtered with a dried filter paper and brought about to dryness by removal of ether. The oily substance obtained was then extracted three times with 3 m*l*. portions of anhydrous acetone. Twenty mg. of oily substance soluble in acetone were given *per* orally to a cat weighing 370 g. The cat fell into a coma in about an hour with typical symptoms, but recovered three hours later.

C) Solubility in water

The acetone-soluble substance was similary prepared as above from the same amount of the material and extracted several times with hot water. The aliquots were filtered into a clear solution with the aid of barium carbonate layer. On dryness, the filtrate gave 4.8 mg. of white amorphous mass mixed with a small amount of oil, which was proved to be toxic in feeding experiment with a cat weighing 580 g. The cat fell down on her belly after about an hour, but recovered in two hours.

By the extraction with methanol, 8.2 mg. of oily substance was recovered from the barium carbonate layer and found to be inactive on a cat weighing 534 g.

However, the extract from the same amount of acetone-soluble substance with

water acidulated by tartaric acid to pH 2.8 was quite inactive on a cat, whereas the residue which was recovered from the filter paper with ether was considerably toxic to a cat weighing 510 g., which fell down in an hour and recovered in about two hours and a half.

V. Toxicity of the skin

The author collected the skin from the causative material and tested its toxicity as mentioned above. From the methanol extract equivalent to 5 g. of the minced skin, 460 mg. of ether-soluble matters were obtained by ether extraction. The 480 g. cat fed this ether-soluble fraction showed typical symptoms as described in Ⅲ-A)-b). As the test material used was taken from the boiled fillet, the author will refrain from giving any definite opinion on the toxicity of the fresh skin, until the untreated, fresh sample becomes available.

VI. Toxicity of other barracuda specimens

Early in July, 1949, the author obtained five individuals of barracuda caught at lat. 22°N. and long. 152°E. about 600 miles SE of the Bonin Islands by the courtesy of Dr. H. NAKAMURA, the chief of Nankai Regional Fisheries Research Laboratory. They had been eviscerated on the deck of catching boat and preserved in ice. They were from 90 to 110 cm. in body length and weighed 5.4 to 10.0 kg. without viscera.

The boiled flesh was fed to cats, but none of them showed any symptom. Moreover, the stuff menbers of this laboratory undertook to test by eating a part of specimens, and none fell ill.

Discussion

Although the detailed examination was impossible due to the shortage of the material, it was clearly shown that the poison is of a quite new type, which has never been found in aquatic animals.

The poison was proved to be soluble in methanol, ether, acetone and water, but insoluble in acidulated water with tartaric acid. As the boiled material caused the poisoning, the poison seems to be heat-stable.

The solubility of the poison in fat-solvents is a marked criterion distinguishing it from the paralytic poisons of puffer and shellfish and the histamine-like substances which cause the allergy-like poisoning. The solubility may offer an advantage in the isolation and purification of the poison and may be a important key to solve the mechamism of the poison occurrence in barracuda. It will be noted here that some of the fat-soluble substances in food are known to be easily absorbed and deposited intact in the depot fat of animals.

The poison exerted a strong toxic action on young cats giving similar symptoms as those occurring in the intoxications by narcotics, sleeping drugs or alcohol. The symptoms differed apparently from those induced by paralytic poisons or histamine-

like substances. These facts support HALSTEAD'S view[1] that tetrodon poisoning should be excluded from cigutera.

Another characteristic nature of the poison was seen in its weak action on mice. It is not clear, whether this depends on that mice have the less developed brain than cats or that mice used were adult, whereas cats were young. Anyhow, the response of mice may throw some questions on the method adopted by HALSTEAD et al.[10)~11)]. in screening test of poisonous fish. It seems probable that the screening test using mice may miss the poison of this type.

The internal organs were not obtainable, but the examination of them seems to be necessary to elucidate the physiology of barracuda. It has been said sofar that the distribution of poisonous barracuda is confined to the southern islands in tropical region. The specimens caught near at the tropic of Cancer in the Northern Pacific, were proved to be non-toxic. The distribution of the poisonous fish is an interesting problem, and the further extensive investigation may be necessary to elucidate it.

Acknowledgement

The author wishes here his sincere thanks to Dr. M. MIGITA and Dr. T. ABE for their kind advice ; to Dr. H. NAKAMURA and Mr. K. ISHIKAWA for the supply of specimens ; and to Dr. B. W. HALSTEAD for sending reprints of his publications.

References

1) B. W. HALSTEAD and W. M. LIVELY ; *U. S. Armed Forces Medical Journal*, **V**, No.2, 157 (1954).
2) A. YOKOO ; *J. Chem. Soc. Japan.*, **71**, 590 (1950).
K. TSUDA and M. KAWAMURA ; *J. Pharm. Soc. Japan*, **72**, 187, 771 (1952).
3) T. KAWABATA et al. : *This Bull.*, **21**, 335, 341, 347 (1955).
4) B. W. HALSTEAD ; Research Reviews, Office of Naval Research, Department of the Navy. June, 1951.
5) C. SAMUELE, J. T. EMERT and C. C. GROSS ; *U. S. Naval Med. Bull.*, **46**, 311 (1946) : Biol. Abs., **20**, No. 7, 14,521 (1946).
6) Y. HIYAMA ; "Report on the Research of Poisonous Fish in the South Seas." Nissan Fisheries Institute, Odawara. 1943.
7) Y. HASHIMOTO and M. MIGITA ; *This Bull.*, **16**, 341 (1951).
8 Y. HASHIMOTO and M. MIGITA ; *ibid.*, **16**, 77 (1950).
9) Y. HASHIMOTO, K. KANNA and A. SHIOKAWA ; *ibid.*, **15**, 771 (1950).
10) B. W. HALSTEAD and N. C. BUNKER ; *Zoologica, Scientific Contributions of the New York Zoological Society*, Vol. **39**, Part 2, 61 (1954).
11) B. W. HALSTEAD and N. C. BUNKER ; *Copeia*, 1954, No. 1, **1**.

有機酸及び塩基による貝毒吸着精製の試み

右田正男・神名孝一・石野あや子
（東海区水産研究所）

日本水産学会誌
第二十二巻 第七号 別刷
昭和三十一年十一月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 22, No. 7, November, 1956

有機酸及び塩基による貝毒吸着精製の試み

右田正男・神名孝一・石野あや子
(東海区水産研究所)

Action of Benzoic Acid and Quinine on "Venerupin", a Shell-fish Poison

Masao MIGITA, Kôichi KANNA and ayako ISINO

It is attempted to purify "Venerupin", a poison found in shortneck clam and oyster in Lake Hamana, by using benzoic acid or quinine as an adsorbent. The attempt proved unsuccessful, but afforded new examples of loss of the poison and formation of foreign poison by a chemical treatment.

When benzoic acid was precipitated by adding concentrated hydrochloric acid into a crude "Venerupin" solution containing sodium benzoate, the poison was found only in the supernatant liquid, and loss of the poison and formation of muscarine-like poison were observed (Table 1). On the other hand, when benzoic acid was precipitated by adding saturated solution of benzoic acid in 99 % ethanol into the poison solution, the original poison was found without loss in the supernatant liquid, and the toxicity was slightly increased (Table 2). Formation of muscarine-like poison was not observed.

Quinine treatment also caused loss of the poison (Table 3) but not formation of muscarine-like poison.

緒　　言

静岡県浜名湖産のアサリ，カキによる中毒の原因と見られる有毒物質は服部，秋葉[1]により "アサリ毒" (Venerupin) と命名され，両氏をはじめ多くの人によつても，その分離精製が試みられたが，現在なおあまり進んでいない。その原因としては適当な溶剤のないこと，変質し易いこと等いろいろ考えられるが吸着され易いこともその一つであつて，活性炭に吸着すると分離しえなくなることは服部，秋葉によつて既に指摘されている[1]。又両氏によるとアサリ毒は酢酸鉛によつて 50～80 % 破壊されるといわれているが[1]，これは酢酸鉛処理後硫化水素で鉛を除く操作中毒成分が，硫化鉛に吸着されてしまい分離しえなくなつたのではないかとも考えられる。

吸着され易いことは確かに毒成分の分離精製を困難ならしめているが，もしも毒成分を溶かさない溶剤，例えばベンゾール，エーテルに溶けるような物質を吸着剤として用いることが出来れば，吸着され易い性質を利用して有効な精製法を見出すことができるわけである。事実ある種のホルモンの精製に安息香酸やサルチル酸のような有機酸やキニーネのような有機塩基が吸着媒として用いられている。これらの酸や塩基は水に溶け難く水溶液から細かい沈澱となつて析出し，その際有機成分を吸着するからこの沈澱を水に懸濁してエーテルと振ると吸着剤として用いた酸や塩基はエーテル層に移り，有効成分はそのまゝ水溶液に残るというのがこの方法の原理である。

有機酸を吸着剤として用いた例には，インシュリンの精製 (MOLONEY & FINDLAY 1923)[2]，尿中の Prolan A, B の分別 (HAUROWITZ 1933)[3]，Prolan A の分離 (KATZMAN & DOISY 1932)[4] があり，何れもきわめて満足な結果がえられたことが報告されている。また有機塩基を用いた例としてキニーネが性腺刺戟ホルモン (Gonadotropic Hormone) の精製 (FUNK & ZEFIROW 1932)[5] に用いられている。

われわれは安息香酸及びキニーネを吸着剤としてアサリ毒の精製を試みたところ，ある条件の下で安息香酸を用いた場合多少の効果がみられたのみで，他の場合にはアサリ毒精製の目的は達せられなかつた。しか

1956 年 8 月 15 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 252 号

しその際毒量の減少やムスカリン様毒の出現が認められ，アサリ毒についてのこの種の事実に一つの新しい例を加えたことはアサリ毒の今後の研究に資するところがあると考え，こゝに報告する次第である。

毒の検定法

毒の量及び純度を表わすに**マウス単位**（**M.U.**）及び**致死量**（**L.D.**）を用いる。マウス単位（M.U.）は体重 15 g のマウス1匹を確実に殺すに足りる毒量を単位として毒の量をあらわしたものである。致死量は1M.U. の毒を含む乾物の量である。その決定は次の如くする。

注射液の濃度と注射量をいろいろにかえて 20 g ± 2 g 又は 15 g ± 1 g のマウス3匹（やむをえないときは2匹）の腹腔に注射し，アサリ毒中毒の特異症状（急性肝萎縮症——肝に赤色又は黄色の斑点が現われ，致死時間 2~6 日）を以て2匹を殺した時を陽性の結果とし，陽性の結果を与えた注射液中に含まれる毒物（注射液中の乾物）の最低量を求め L.D. とし，製品の純度をみる基準とする。またこれから供試液 1 cc が殺しうる 15 g のマウスの匹数を算出し，M.U./cc を以て供試液の毒力を示す。

I. 安息香酸による吸着精製

試料溶液中に吸着媒とする安息香酸をできるだけ微細な結晶として析出させるため，次の二つの方法を用いた。

（A） アサリ毒水溶液に濃安息香酸ソーダ液と濃塩酸を加える。

（B） アサリ毒水溶液に安息香酸を飽和せしめたアルコールを加える。

(A) は Moloney & Findlay[2] がインシュリンの精製に，(B) は Fevold[6] が脳下垂体ホルモンに用いた方法である。以下簡便のため (A) をソーダ塩法，(B) を飽和溶液法とよぶこととする。

（A） ソーダ塩法

供試液　昭和 25 年3月浜名湖碇瀬で採集したカキ肝臓より常法[7]により抽出したアサリ毒エキスで次のような性質のものである。

乾物 81.5 mg/cc，毒力 2 ≪ 5 M.U./cc，L.D. 16.3 ≪ 40.8 mg

安息香酸処理　供試液 30 cc に 25 % 安息香酸ソーダ溶液 1.5 cc を加え，よく攪拌しながら濃塩酸 0.38 cc を加える。この液の pH は 3.48（キンヒドロン電極）であつた。塩酸の過剰量から計算される値 1.28 よりも遙かに高いのは供試液中に塩基性物質がかなり含まれていることを示すものであろう。この pH ならば毒が分解される心配もないので，そのまゝ一夜冷蔵庫に放置し，安息香酸を充分沈澱させてから，目皿漏斗でこし，沈澱と濾液にわける。

沈澱部　80 % エタノールにとかし 60~65°C でエタノールを追出した後少量の水を加えて分液漏斗に移しエーテルとふり，エーテル層を除く。再びエーテルを加えふる。この操作をエーテル層に塩化第二鉄で安息香酸の存在（淡灰赤褐色の沈澱の生成）が認められなくなるまで繰返す。安息香酸を完全に除いた水層を 60~65°C で蒸発しエーテルを追出し水にとかし 3 cc とする。（エキス A_1）

上澄部　10 % 炭酸ソーダで中和し，60~65°C で蒸発しエーテルとふりわけて安息香酸を除く。塩化

Table 1. Purification of "Venerupin" by benzoic acid precipitated from its sodium salt solution

	Original poison solution	Benzoic acid treatment		Remarks
		Precipitate (Extract A_1)	Supernatant (Extract A_2)	
Dry matter (mg./cc.)	81.5	8	347.8	Mice killed by the injection of the Extract A_2 showed not only all the symptoms characteristic to "Venerupin" intoxication, but also shed tears and slavered incessantly.
Total dry matter (mg.)	2445	24	2088	
Toxicity (M.U./cc.)	2 ≪ 5	< 10	5 ≪ 10	
T.M.U.*	60 ≪ 150	< 30	30 ≪ 60	
L.D. (mg.)**	16 ≪ 40		35 ≪ 70	

*……T.M.U. Total Mouse Unit.　　**……L.D. Lethal Dose.

第二鉄反応によつて安息香酸の存在が認められなくなるまでエーテルで洗い，再び蒸発濃縮し残渣を 98～99% メタノール 30 cc で室温にて抽出して不純物を濾過し，濾液を蒸発して水にとかし 6 cc とする。(エキス A_2)

実験結果　17～19 g のマウスを用いエキス A_1，A_2 の毒力を検定して Table 1 のような結果をえた。

エキス A_1 では T.M.U.（全毒量 Total Mouse Unit）に著しい減少がみられるのでたとえ吸着はあつてもアサリ毒分離の目的にそわないので，毒力の下限はしらべなかつた。事実アサリ毒が安息香酸に吸着されないことは後に記す飽和法の実験結果から明かである。

エキス A_2 では T.M.U. は半減しているので全乾物量は約2割減つているが L.D. は2倍となり精製の目的とは全く反対の結果となつている。尚こゝに注意すべきは結果の陽性であつたマウスがアサリ毒に特異の病変の外ムスカリン様中毒症状（涙と涎をしきりに流す）を示して3日目に死亡したことである。

(B)　飽和溶液法

供試液　昭和 28 年3月 31 日浜名湖八兵衛瀬にて採集したアサリ肝臓より抽出したアサリ毒で次のような性質のものである。

乾物 64.8 mg/cc，毒力 20≪40 M.U./cc，　L.D. 1.6≪3.2 mg

安息香酸処理　供試液 2 cc (T.M.U. 40≪80) に蒸溜水 8 cc を加えた後，安息香酸を飽和した 99% エタノール 3 cc を加え振盪し，1時間後遠心分離を行い上澄液を別器に移し，沈澱は少量の安息香酸溶液(蒸溜水 10 部に安息香酸飽和 99% エタノール3部の割合で加え振盪放置後濾過せる液）で上澄液に色がつかなくなるまで洗滌遠心分離を繰返し，沈澱部と上澄部とにわけ，夫々前記実験Aの沈澱部，上澄部に準じて処理しエキス B_1 (4 cc)，エキス B_2 (4 cc) をうる。

実験結果　3回の実験結果を要約すると Table 2 のようになる。但し実験1及び2は上記の処理を行つたもので実験3は 1，2 と同一処理によつてえられた上澄部 4 cc に蒸溜水 6 cc を加え再び安息香酸飽和 99% エタノール 3 cc を加え精製を試みたものである。

Table 2. Purification of "Venerupin" by benzoic acid precipitated from its saturated ethanol solution

	Original poison solution	Benzoic acid treatment					
		Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3	
		Precipitate (Extr. A_1)	Supernatant (Extr. A_2)	Precipitate (Extr. B_1)	Supernatant (Extr. B_2)	Precipitate (Extr. C_1)	Supernatant (Extr. C_2)
Dry matter (mg./cc.)	64.8	0.7	28.5	0.9	29.3	0.6	28.4
Total dry matter (mg.)	129.6	2.8	114.0	3.6	117.2	2.4	111.6
Toxicity (M.U./cc.)	20≪40	< 1	> 10	< 1	> 10	< 1	> 10
T.M.U.	40≪80	< 1	> 40	< 1	> 40	< 1	> 40
L.D. (mg.)	1.6≪3.2		< 2.85		< 2.93		< 2.84

Table 2 からわかるように，この処理では毒の減少は全く認められず，純度は僅かながら昇るようである。しかし毒は上澄部にあつて沈澱部にはない，即ち毒は安息香酸に吸着されない。従つて飽和溶液法によつて純度が幾分高くなつた（L.D. が下つた）のは不純物が安息香酸に吸着され除かれたためである。而して処理を2回繰返しても純度がそれ以上，上らぬことは安息香酸に吸着される不純物は1回の処理ですべて除かれ残の不純物は安息香酸に吸着されないことを示す。

なお死亡したマウスは何れもアサリ毒特有の症状（致死時間 3～6 日，急性肝萎縮症）を示しており，またソーダ塩法の場合と異り上澄部からのエキスにムスカリン様毒の存在は全く認められなかつた。

II.　キニーネによる吸着精製

供試液　昭和 25 年3月浜名湖碇瀬にて採集したアサリ肝臓より抽出したアサリ毒で次のような性質の

ものである。

乾物 78.1 mg/cc, 毒力 5 ≪ 10 M.U./cc, L.D. 7.8 ≪ 15.6 mg

キニーネ処理　キニーネ 3 g を 99 % エタノール 10 cc にとかす。溶液は褐色をしているので坩堝中で加熱活性化させた骨炭末を加え濾過す。供試液 40 cc (T.M.U. 200 ≪ 400) に蒸溜水 100 cc を加えた液の中に上記のキニーネ液を攪拌しながら加え，一夜冷蔵庫中に放置後目皿漏斗にて濾過する。濾液の pH は 7.2 であつた，濾液を約 30 cc まで減圧濃縮し 4 % 苛性ソーダ液で pH 9.0 とし，更に冷蔵庫に放置して沈澱を充分に析出せしめ沈澱と上澄液にわける。

沈澱部　沈澱を 90 % エタノールに溶かしてあつめ，エタノールを減圧濃縮しエタノールを除きシラツプとし少量の蒸溜水を加え 4 % 苛性ソーダで pH 9.0 とし，エーテルと振つて二層に分つ，水層にキニーネの反応（試液に強クロール水とアンモニヤ水を注加すれば深緑色を呈する Thalleiochin 反応及び試液に稀酢酸，アルコール及び稀硫酸を加えた後ヨードチンキを滴加煮沸放冷すると金属光沢ある鮮緑色の板状晶 Hepapathit を析出す）がなくなるまでエーテルで繰返し洗う。塩酸で中和後蒸発し 93 % エタノールで可溶物を除き，次に残部を 99 % メタノールに溶かしメタノールをとばしシラツプを蒸溜水に溶かし 10 cc とす。

上澄部　上澄液をエーテルと振つてキニーネを除き，塩酸で中和蒸発，99 % メタノールで処理して不溶物を除き，メタノールをとばしシラツプを蒸溜水に溶かし 10 cc とす。

実験結果　沈澱部と上澄部について毒力検定を行つた結果は Table 3 のように，毒の大部分は操作の間に失われ，精製の目的に用いえないことがわかつた。但しムスカリン様毒の生成は認められなかつた。

Table 3. Purification of "Venerupin" by quinine

	Original poison solution	Quinine treatment	
		Precipitate	Supernatant
Total dry matter (mg.)	3124	182	2644
T.M.U.	200 ≪ 400	< 100	< 100

考　　察

試みた 3 方法の中アサリ毒精製の目的に多少でも効果のあつたのは安息香酸 99 % エタノール飽和溶液から析出させた安息香酸を用いた場合（飽和溶液法）のみであつた。同じ安息香酸でも安息香酸ソーダから塩酸で析出させた場合（ソーダ塩法）には効果がないばかりか，毒の減失及び毒性に異状が認められたことは注目に値する。飽和溶液法でえられたエキス B_2 では毒の損失も，ムスカリン様毒の出現も認められないのであるから，この 2 つの現象は安息香酸の存在することには無関係であつて，操作の途中に濃塩酸を加えることに関係があるのではないかと想像される。

しかし全操作はアサリ毒に対し安定な酸性域 (>pH 2.95)[7] で行われたのであるから H^+ の影響とは考えられない。Table 1 エキス A_2 がアサリ毒原液に見られなかつた生理作用をも示していることから，一応アサリ毒の変質も毒の損失の一つ原因ではないかとも想像される。しかし供試毒はきわめて不純なものであるからムスカリン様生状を示した毒は果してアサリ毒の変質によつて生じたものか，不純物に由来したものかわからない。

ムスカリン様毒はアサリ毒の実験中屢々経験される[1]。この中塩酸アルコールで不純なアサリ毒を処理する際に現われるムスカリン様毒の母体はアサリ毒ではなく，不純物として混在するベタインであつて，毒の本体はアルキルベタインエステルであることが橘本及び右田によつて[9] 明かにされている。しかし本実験の場合はその母体がアサリ毒であるか混在している不純物かも明かでない。供試毒液は 1 cc 中乾物 81.5 mg を含む不純なものであるのでベタインの混入していることは充分考えられるし，また操作の途中に濃塩酸を加えることが関係のあるらしいことは上述のとうりである。

しかし Table 1 エキス A_2 の調製の途中塩酸とアルコールが同時に存在している条件の下で毒が処理されたことはないから，アルキルベタインエステルが生じたとは考えにくい，たゞし試料として用いた原液は

貝毒をアルコール抽出し濃縮したものであるから微量のアルコール分が残つておりこれが濃塩酸を加えたときに混在しているベタインと反応してアルキルエステルを生じたという疑はあるが，原毒液にソーダ塩法におけると同じ割合の濃塩酸を加え処理しても，ムスカリン様毒は検出しえなかつたことからベタインエステルがエキス A_2 中に存在していたとは考えられない。

摘　　要

1. 安息香酸及びキニーネを吸着媒としてアサリ毒の精製を試みたところ，次のような結果となつて精製の目的は達せられなかつたが，アサリ毒の損失及び変質について新しい例がえられた。

2. アサリ毒の安息香酸ソーダ溶液に塩酸を加え析出させた安息香酸の沈澱にアサリ毒は吸着されず上澄部に残るが全毒量の低下がみられ，且動物試験の結果マウスはアサリ毒特有の症状の外ムスカリン様症状をも示した。

3. アサリ毒液に安息香酸飽和 99 % エタノールを加え析出させた安息香酸の沈澱にアサリ毒は吸着されず上澄部に全部残り，毒の損失は全く認められず，不純物の一部が安息香酸に吸着されるためアサリ毒の精製には幾分効果があつた。

4. アサリ毒液にエタノールに溶したキニーネを加え放置し析出させたキニーネの沈澱にアサリ毒は吸着されず上澄部に残るが著しい減失がみられた。但しムスカリン様毒の生成はみられなかつた。

終りにこの研究に種々御協力を頂いた静岡県水産試験場浜名湖分場野口博，角皆英明及び実験を手伝つて下さつた小淵真澄，押見とめの諸氏に深甚なる謝意を表す。なお本研究費の一部は文部省科学研究費によつたものである。

文　　献

1) 服部，秋葉其他：衛生化学，**16**，59—77 (1944).
2) Moloney & Findlay : *J. Boil. Chem*, **57**, 359 (1923).
3) Haurowitz : *H.*, **44**, 222 (1933).
4) Katzman & Doisy : *J. Boil. Chem.*, **98**, 739 (1932).
5) Funk & Zefirow : *Biochem. J.*, **26**, 619 (1932).
6) Fevold et al. : *Am. J. Physiol*, **104**, 710 (1933).
7) 秋葉：日新医，36，5 (1949).
8) 橋本，右田：本誌，**16**，77 (1950).

水 産 物 利 用

UTILIZATION OF AQUATIC PRODUCTS

煉 製 品

Fish-Cake

油 脂

Fats and Oils

カマボコの顕微鏡観察

岡田 稔・右田正男
(東海区水産研究所)

Photomicrographic Examination of Fish Meat Jelly

Minoru OKADA and Masao MIGITA

"Kamaboko", one of the most favorite fish meat products in Japan, is a sort of jelly which is prepared by grinding fish meat with some salt into a paste, and then steaming or broiling it. Sometimes starch is added to the meat in order to enhance jelly strength.

Some 60 samples of the products with high jelly strength were examined under a microscope. The majority of them were observed to possess porous or network structures (Figs. 1 and 2). This has led us to an opinion that network structure not only of colloidal dimension, but also of microscopical one may have something to do with the elastic property of "Kamaboko", though an assumption that elasticity of gel is due to the presence of network structure of colloidal dimension has been accepted in general.

No significiant difference in the microscopical structures was evident among the jelly products prepared from various kinds of fish, nor seemed to be dependent on heating methods.

When starch had been added to starting materials, the greater portion of it was found existing in the jelly as granules, despite their being gelatinized (Figs. 4 and 5), while the minor part was found here and there as amylose aggregates (Fig. 9). Though starch granules in the jelly were seen gelatinized, they were but a little greater than those of native starch and much smaller than those gelatinized in water (Figs. 6 and 7).

カマボコは弾力のある歯切れのよい独得の食味をもつている。一般にゼリーの弾性は，それを構成している粒子、又は分子がからみあつて形成している次元の網状構造の存在を仮定することによつて説明されており，事実寒天ゼリーでは電子顕微鏡観察によつて網状構造の存在が証明されている。[1] カマボコの弾性（所謂「足」）も肉蛋白分子が互いに連絡して網状構造を形成していることによるのであろうと従来から想像されているが[2]，まだ直接的な証明は与えられていない。カマボコを裂いてみると，一種の網状構造のものが破ぶれていくような様子がみられる。即ちカマボコは分子又はコロイドの次元ばかりでなく，巨視的にも網状構造をもつているようにみえる。また澱粉を混和してカマボコの足の補強を図ることは，カマボコ業者が日常行つている操作であるが，この場合澱粉はどのような形態でカマボコの足の補強に関与しているのであろうか。このような疑問を解決するには，まずカマボコの組織を直接見てみることが第一と考え，とりあえず普通の光学顕微鏡を使つて観察を行つた。

実験方法

試料： 昭和 29 年度及び 30 年度全国蒲鉾品評会に出品された全国各地のカマボコの中から，約 60 点を抜き出して試料とした。澱粉混和の有無によつて分けると，約6割が無澱粉カマボコで，残り4割は澱粉を含有していた。また加熱方法からすれば，蒸しカマボコが7割，残りは焼抜カマボコ，焼竹輪等焙焼したものであつた。

切片の作製： 試料は入手後直ちに細切して 50 %アルコールに浸漬，そのまゝ貯蔵した。固定前後の観察及び未処理試料から作つた切片を 50 %アルコールに浸漬した結果から，アルコール固定により組織に大きな変化が起きる危険性は認め難い。切片作製には固定試料を流水で1晩浸漬してアルコールを除き，凍結

1956 年 5 月 30 日受理　東海区水産研究所業績 B 第 239 号

ミクロトームを使つて約 10μ の薄片とした。凍結ミクロトームを使用するため，組織に二次的な変化が起る可能性も考えられるが，凍結が極めて急速に行われかつ凍結時間がごく短いので，凍結の影響はあつても小さいものと思われる。なお澱粉を含む試料は，脱アルコール後ゼラチン包埋[3]を行つてから切片を作製した場合もある。

検鏡： カマボコは殆ど筋肉蛋白から出来上つているものゆえ，切片は所謂組織染色を行わずにそのまゝ位相差顕微鏡で観察した。尚，本論文にかゝげた顕微鏡写真は Fig. 9 を除きすべて同じ倍率（約 170 倍）で，Fig. 8 のスケール1目盛は 0.01 mm に相当する。

実験結果及び考察

I　無澱粉カマボコ

無澱粉カマボコの組織をFigs. 1～3 に示す。図に掲げた試料の産地・種類・原料魚は次の通りである。

写真番号	産地	種類	原料魚
1a	新潟	蒸しカマボコ	スケトウ
1b	宇部	焼竹輪	エソ
1c	焼津	蒸しカマボコ	グチ
1d	大阪	焼抜カマボコ	グチ
2a	福岡	蒸しカマボコ	エソ＋グチ
2b	仙崎	焼抜カマボコ	エソ
3a	長崎	蒸しカマボコ	エソ＋グチ
3b	新潟	焼抜カマボコ	スケトウ

無澱粉カマボコの組織は3つの型に分類される。

Ⅰ．多孔質な構造を示すもの……Fig. 1

Ⅱ．きわめてはつきりした網状構造を示すもの……Fig. 2

Ⅲ．はつきりした構造の認められぬもの……Fig. 3

検鏡した無澱粉カマボコの8割が第Ⅰ型に属し，Fig. 1a，b，c に示されるような多孔質構造をもつていた。またはつきりした網状構造を示す第Ⅱ型（Fig. 2），はつきりした構造の認められない第Ⅲ型（Fig. 3）は，それぞれ供試料の1割づゝを占めていた。

カマボコの組織は，一応以上の3つの型に分類されるが，その変形，それぞれの中間形と考えられる例も多数ある。多孔質構造をもつ第Ⅰ型に属するものにも孔の分布，大小にいろいろな場合が見られ，大きな孔が粗く分布するものもある（Fig. 1d）。試料によつては，同一切片中に小さな孔が細かく分布している部分と大きな孔が粗く分布している部分が隣りあつているのも観察された。

Fig. 2a に示したレース織のようにはつきりした網状構造も精しくみると1つの網目の中に更に小さな次元の網状構造が存在していることが認められる。普通の光学顕微鏡の可視領域で，このようにきれいな網状構造が認められることは非常に興味深いものである。Fig. 2b では Fig. 1d と同様大きな孔が粗く分布しているが，よく観察すると肉の部分に小さな次元の網状構造が認められる。

Fig. 3b ははつきりした構造の認められない Fig. 3a に一見似ているが，注意してみるとやはり細かな網状構造をもつている。また，この試料の他の切片では多孔質構造が認められた。

このように，同一試料でも切片をとる部分によつて組織がちがつている場合もあることからみれば，原料魚種，加熱方法の違いによる組織の相違に一貫した傾向がつかみえないのも無理ではなかろう。実例をあげると同じ種類の魚を原料とし，殆ど同じような製造方法をとつていると思われる紀州田辺のナンバン焼3点を検査したところ，足の強さはほゞ同じであるにも拘わらず，その組織はそれぞれ全く違つており，前記の3つの型は分類された。また，同一製作者のつくつた同種の製品を2年つづけて調べたが，年により製品の組織は違つていた。

ゲルの弾性理論では，ゲルの弾性を微細な網状構造の存在によるものとしている。この実験に使つた無澱粉カマボコは，審査会で足の成積が 10 点満点で8点以上の極めて優秀な製品のみであつて，残念ながら，無澱粉カマボコで足の弱い試料を入手出来なかつた。このため足の強弱による組織の相違をみることが出来

Plate I

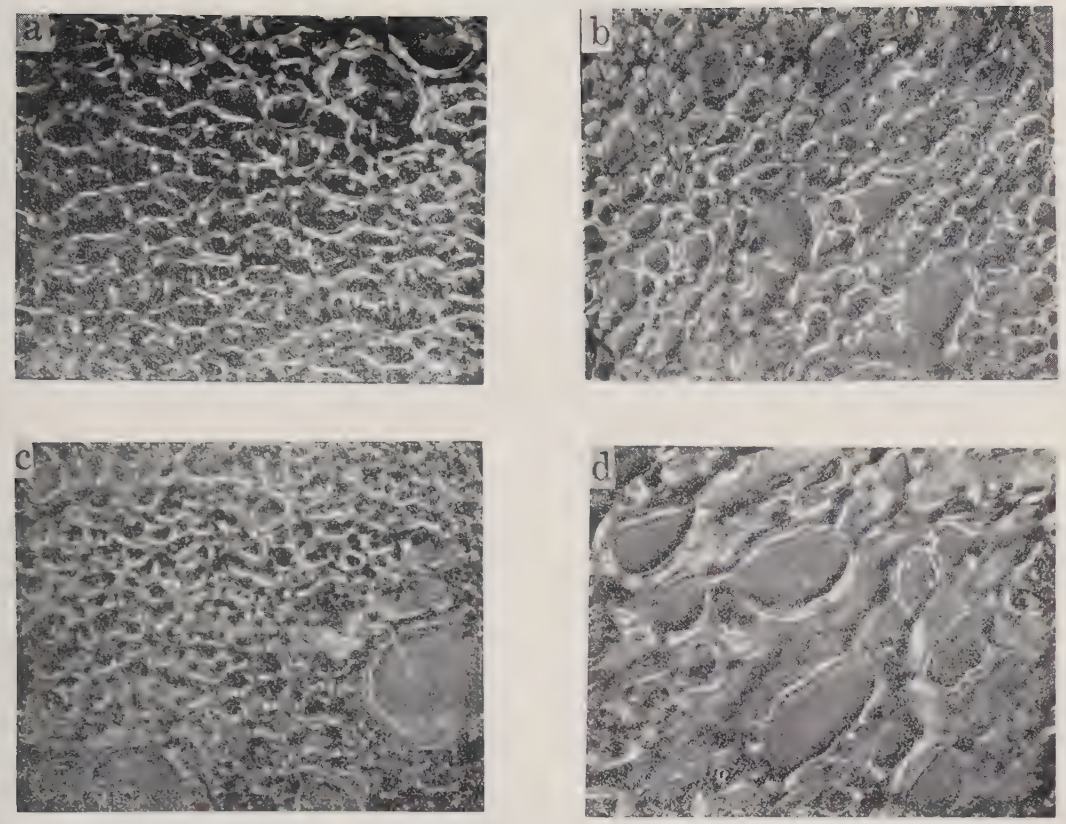


Fig. 1. Porous structure of "Kamaboko". (No starch contained).
多孔質構造（無澱粉カマボコ）.

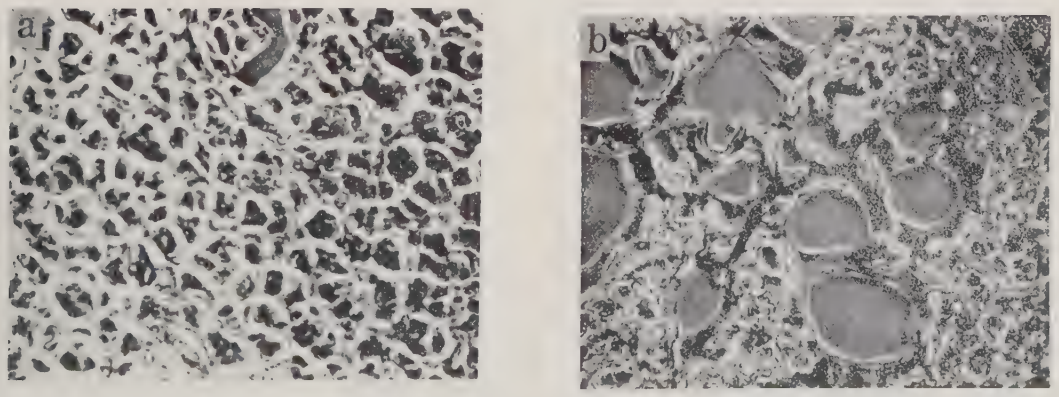


Fig. 2. Network structure of "Kamaboko". (No starch contained).
網状構造（無澱粉カマボコ）.

Plate Ⅱ

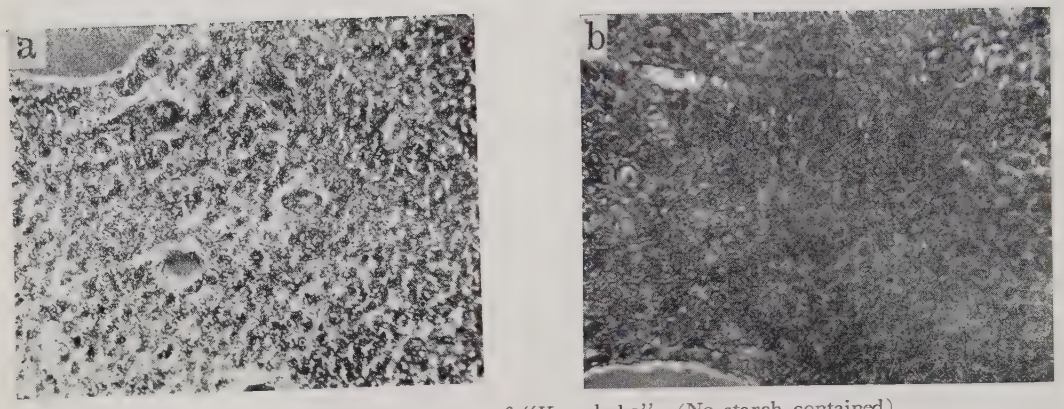


Fig. 3. Indistinctive structure of "Kamaboko". (No starch contained).
はつきりしない構造（無澱粉カマボコ）.

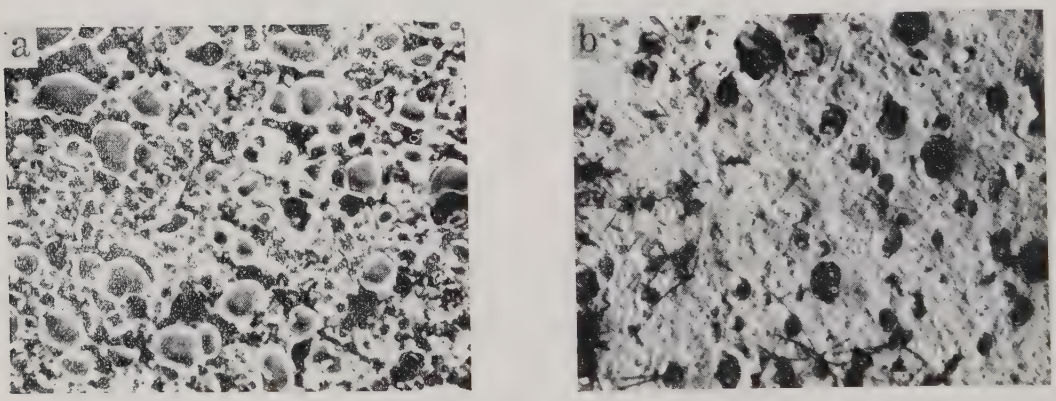


Fig. 4. Wheat starch in "Kamaboko". 小麦澱粉入カマボコ.
a ; Pores produced by falling off starch granules. 未処理（澱粉粒脱落）.
b ; Starch granules fixed by gelatin and stained with iodine solution.
ゼラチン処理（黒粒が澱粉粒）.

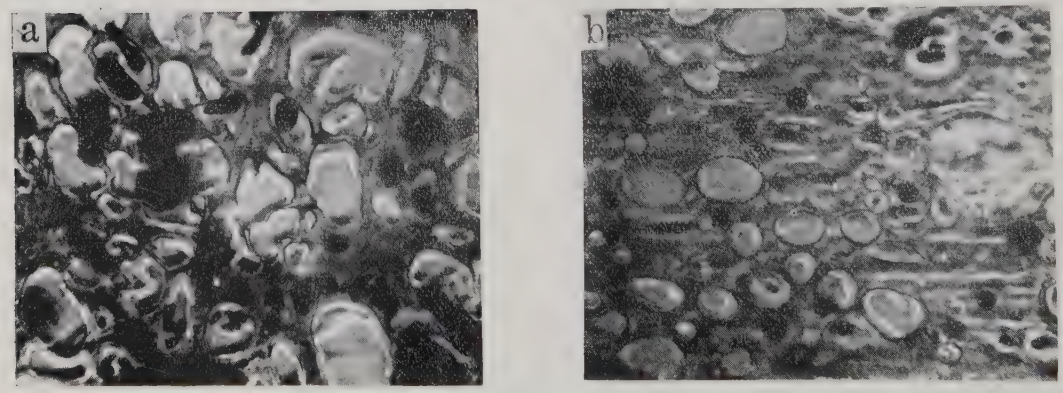
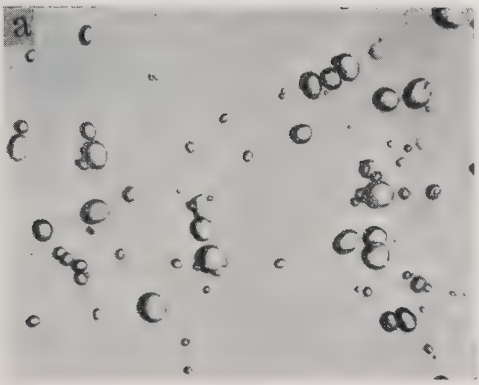


Fig. 5. Potato starch in "Kamaboko". 馬鈴薯澱粉入カマボコ（内部加熱不足）.
a ; Gelatinized. カマボコ表面（澱粉粒糊化）.
b ; Ungelatinized. カマボコ内部（澱粉粒未糊化）.



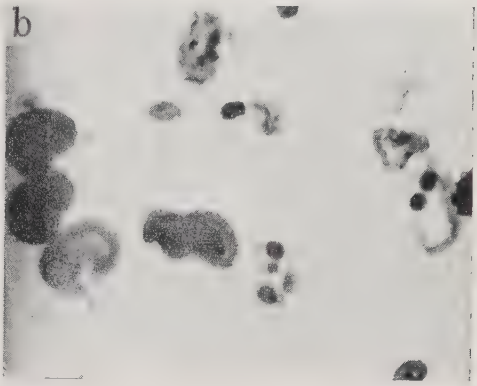


Fig. 6. Wheat starch. 小麦澱粉
a ; Native. 生澱粉
b ; Gelatinized in water. 水中で糊化した澱粉.

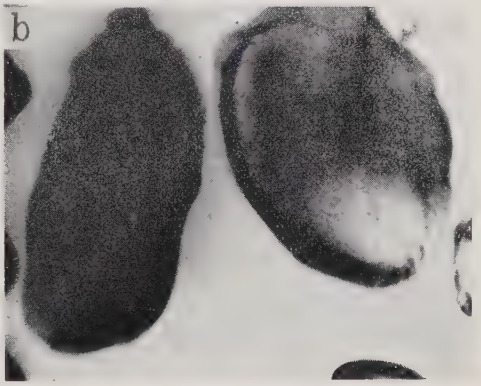


Fig. 7. Potato starch. 馬鈴薯澱粉.
a ; Native. 生澱粉.
b ; Gelatinized in water. 水中で糊化した澱粉.

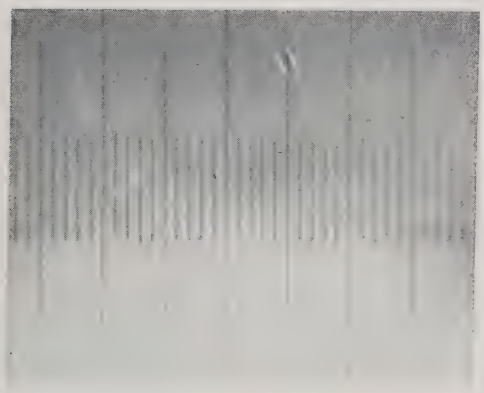


Fig. 8. Scale (0.01 mm.). ×167.
The same scale was used in
Figs. 1-7. 倍率. 最小目盛が 0.01mm.

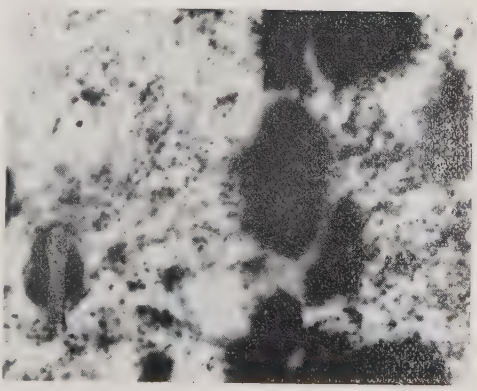


Fig. 9. Amylose aggregates in
"Kamaboko". ×670.
カマボコ中のアミロース凝集体(小粒).
(大粒は澱粉粒).

ず，断定的なことがいえないが，このような極めて足の強いカマボコの多くに巨視的な多孔質構造又は網状構造が認められた事実と，スポンジのような多孔質構造のものが弾性をもつている事実とを考え合せると，観察されたこれら構造がカマボコの足と密接な関係をもつているように思われる。しかしカマボコの足は，本実験でみられるような巨視的な構造だけではなくもつと微視的な構造にもよつていることは当然考えねばならない。なおカマボコの足が原料魚の種類，例えばエソ，グチによつて違つていることはよく知られたことであるが，このような差は本実験では認めることが出来ず，もつと微視的次元での観察の必要が感ぜられ，このためにはさらに電子顕微鏡などを用いて精しく観察することが望ましい。

Ⅱ．澱粉入カマボコ

ヨード反応によつて澱粉の検出を行つてみると，混和された澱粉はカマボコ中で大部分が粒のまゝで存在していることが判つた。これは加えられた澱粉が小麦澱粉の場合（Fig. 4）でも，馬鈴薯澱粉の場合（Fig. 5）でも同じである。しかもこの澱粉粒は，切片を水に浮遊させている間に簡単に脱落してしまう。このため切片を検鏡すると澱粉粒の抜けてしまつた後（Fig. 4a）が，丁度無澱粉カマボコの多孔質構造にみられる空隙によく似ている。試料を予めゼラチン包埋処理[3]を行えば澱粉粒は脱落しがたくなるが，肉部の細かい構造が見られなくなる欠点がある（Fig. 4b）。

カマボコ中の澱粉粒は，内部にヒビが入つていたり，内容物が抜けていたりしているものが多く，又偏光顕微鏡で見ても，複屈折を示さない。たまたま内部が加熱不足な製品を入手することが出来たが，充分な加熱をうけている表面近くでは，澱粉粒（又はこれが脱落してしまつた孔）が非常に崩れた形をしている（Fig. 5a）のに対し，カマボコの中心近くにある澱粉粒はきれいなダエン形で，生澱粉粒とほゞ同じ形をしている（Fig. 5b）。澱粉粒の形ばかりでなく，複屈折性を調べると表面近くの澱粉粒では認めることは出来ないが，中心部の澱粉粒ははつきりした黒十字を示し明かに糊化していない。このように，カマボコ中では充分に加熱され，糊化していると判断される場合でも，澱粉は粒のまゝで存在していることが判る。しかも，このカマボコ中で糊化している澱粉粒は種類にかゝわらず，生澱粉（Fig. 6a, 7a）とほぼ同じか，やゝ大きい程度で，水中で加熱糊化した澱粉粒（Fig. 6b, 7b）のように数十倍も膨潤することはない。これはカマボコ中では澱粉粒が十分膨潤するのに必要な水が供給されないためとも考えられるし，また肉蛋白の凝固は45°度あたりから始まるのに，澱粉の糊化温度は 60° 度以上であることから，粒の周囲の肉蛋白が凝固してしまつてから澱粉の糊化がおきるので自由に膨潤出来ないためとも考えられる。

位相差顕微鏡で観察している時でははつきりしなかつたが，普通顕微鏡で観察すると前にのべた澱粉粒のほかにヨードで肉が紫色に染色されているのがみられる。しかし肉のこの部分を精査（約670倍）すると，肉中にこい青色のごく小さな粒子が散在しており，肉蛋白部がヨードで染色されているのではない（Fig. 9）。澱粉が水中で糊化する場合，澱粉粒が膨潤するとともにヨードでこい青色に染まるアミロースが粒外に出てくること，及びアミロースは非常に凝集しやすい性質をもつことを考え合せると，この肉中に散在しているヨードで青色に染まる小粒は糊化のさい澱粉粒から出てきたアミロースが凝集したものであろう。尤も溶解しているアミロースはアルコールやヨードにより容易に凝集沈澱する性質もあるので，小粒はもともと肉中に均一に分散しているアミロースが人為的に凝集して出来たとも考えられる。

このように本実験の観察では，混和された澱粉の大部分は澱粉粒，一部はアミロース凝集体と思われる小粒として検出され，従来想像されていたような糊化した澱粉が肉中に均一に分散して肉蛋白分子をつなぎあわせることによつて足の補強に与つているという仮説とは全く違つている。澱粉がこのように肉中に大部分粒として存在しながら，足の補強効果を示すという事は極めて興味ある問題で，この知見をもとにして今後澱粉の足の補強効果について研究を進めて行きたい。

要　　約

1. 全国蒲鉾品評会に出品された全国各地のカマボコ約 60 点について顕微鏡観察を行つた。

2. 無澱粉カマボコは大部分多孔質又は網状構造をもつており，これら構造の存在とカマボコの足には密接な関係があると考えられる。

3. 原料魚の種類，加熱方法の相違によるカマボコ組織の差にははつきりした傾向は見られず，同一魚種，同一加熱方法を用いた製品でもちがつた組織をしめすことがある。

4. カマボコに混和されている澱粉は，大部分澱粉粒の形を保つたまゝで存在し，一部アミロース凝集体として肉中に散在して検出された。
5. カマボコ中の澱粉粒の大さは，それが糊化していても生澱粉よりもやゝ大きい程度である。

終りに，試料採取に御便宜を与えて下さつた京都大学清水亘教授，全国水産煉製品協会柴信一氏にあつく御礼申上げる。

文　　献

1) 勝浦嘉久次： 工化 **56**, 773 (1953).
2) 清 水　亘： 蒲鉾便覧 p. 54, 全国水産煉製品協会（東京），(1954).
3) 緒方知三郎： 病理組織顕微鏡標本の作り方手ほどき p. 106, 南山堂（東京），(1954).

ねり製品の保蔵に関する研究—Ⅳ. 炭酸ガスの貯蔵効果について

横関源延・内山 均・天野慶之
(北海道区水産研究所) (東海区水産研究所)

Studies on the Preservation of Fish-cakes—Ⅳ. Factors Involved in Preservative Effect of Carbon Dioxide

Motonobu Yokoseki, Hitoshi Uchiyama and Keishi Amano

Researches for preserving foods in carbon dioxide gas have been undertaken for many years, particularly in meat industry, preservative effect of the gas has been regarded as favorable for keeping pork, beaf and some other meat products and also for storing fresh fish. In Coyne's work, growth inhibition of certain species of bacteria isolated from spoiled fish was tested under the different concentration of carbon dioxide and it was found that *Bacillus* group failed to grow in the concentration of 50 per cent carbon dioxide, *Achromobacter* in 75 per cent, *Micrococcus* and *Pseudomonas* in 100 per cent, respectively; while *Flavobacterium* was capable to succeed the growth even in 100 per cent the gas

Callow, as well as Coyne, suggested that inhibtion of bacterial growth exhibited by carbon dioxide could be explained by neither anaerobic condition formed by carbon dioxide gas instead of air nor pH change in the medium happened by increase of the gas.

In the present report, results of several experiments concerning keeping fish-cake in glass jar filled with carbon dioxide are described. As to the non-sugard fish-cake, storage life of the sample held in carbon dioxide chamber at 25°C was proved 5 days longer than that stood under atmospheric condition. On the other hand, the fish-cake, in which cane sugar was added, fell in to spoilage in carbon dioxide gas same as those kept in the air.

Very little increase in the amount of volatile basic nitrogen and scarce growth of bacteria were found, as shown in Table 1 and Fig. 2, when non-sugared products were stored in carbon dioxide, but the situation was quite different for storage test of sugared fish-cake as in Fig. 3. Table 2 and 3 also show the trend of lactic acid formation in both sugared and non-sugared products during the period storage in carbon dioxide. Increasing curves of the two types are almost parallel each other.

On the basis of the above findings, preservative effect of carbon dioxide for fish-cake may be not only dependent on the oxygen free state which can be attained by exchanging air with the gas, but also on the suppression of bacterial respiration under excessive concentration of carbon dioxide.

炭酸ガスが食品貯蔵の目的で使用されたのは,相当に古くからであつて,牛肉,豚肉,鮮魚等について,数多くの報告[1)-6)]が見られるが,いずれもその効果の顕著であることを認めると同時に,特に低温に於てその効果のいちじるしいことが報告されている。なかでも Coyne[3)] は鮮魚の炭酸ガス貯蔵に関連して,魚体各部および腐敗魚肉より分離した各種細菌を用いて,炭酸ガスによる発育阻止効果を試験している。それによると,15°C に於て *Flavobacterium* は炭酸ガス濃度 100% でも発育するが, *Micrococcus*, *Pseudomonas* 等は 75% 以下, *Achromobacter* は 50% 以下になれば発育し, *Bacillus* 類は 50% でもその発育を阻止

1955 年 11 月 29 日受理 (印刷費負担)
東海区水産研究所業績 B 第 227 号

されるという興味ある結果を発表している。なお，カビ類については Moran[14] および永田[5]の報告が見られる。

先に著者の一人はねり製品に対する包装の貯蔵効果のある理由は，嫌気的な影響であろうとの推察から，ねり製品をピロガロール嫌気性にして貯蔵すると，相当の腐敗延期が認められることを報告したが[7]，それに関連して炭酸ガス，窒素ガス，一酸化炭素等を用いて 1.2～3% のブドウ糖を含有したねり製品を貯蔵し，その腐敗経過を観察したところ，これ等三種のガス中，貯蔵効果の最も少なかつたのは窒素ガスで，対照にくらべ，25°C で半日から 1 日の腐敗時間の延期がみられたに過ぎないが，一酸化炭素，炭酸ガスとほぼ同程度で，約 3 日から 5 日保蔵期間の延長が認められた。[8]

さて炭酸ガスが食品貯蔵上，防腐効果のある原因について検討したのは Coyne[3] であつて，その報告中で多少その点にふれている。即ち水素で置換した後，パラジウムで酸素を除いたガス中での，多数の細菌の発育と，炭酸ガス中での発育とを比較し，炭酸ガス中でより多くの細菌が発育を阻止されることから，炭酸ガスの細菌阻止効果は酸素の欠乏によるものではないこと，又 pH の変化の影響によつても説明できないことを報告している。Callow[2] も又同様な研究を行い，Coyne の考察と同様に，その効果は嫌気的な影響ではないと述べ，窒素は好気性菌を防ぐが嫌気性菌の発育を助長すると述べている。

われわれも今回，炭酸ガスの呈する貯蔵効果の要因について，ねり製品を材料として検討したので報告する。

I. 実　験　方　法

（1） 試料ねり製品は主に焼竹輪を用いたが，その配合組成はスケトウタラ肉 100 に対し，馬鈴薯澱粉 10，食塩 2.5，ブドウ糖 1.5，グルタミン酸ソーダ 0.02 である。含糖製品はこれに更に蔗糖 10 を添加して製造した。焼上り直後の製品はただちに実験室に持ち帰り，分析すると同時に，一部はそのまゝ大型シャーレに入れ，他は次に示す方法によつてガス封蔵を行い，それぞれ 25°C の恒温器に入れて観察した。

（2） ガス置換操作には Fig. 1 に示した如く，市販のボンベ詰のガスを用い，これを一旦小型ガスタンクに導いておく。一方試料焼竹輪を二本宛円筒状容器に入れ，これに二又活栓付ゴム栓をする。この二又活栓の一方の口をゴム管にてガスタンクにつなぎ，他方を吸引ポンプに連結する。最初にポンプで器内の空気を 10～15mmHg になるまで吸引してから，活栓を静かに廻してガスタンクよりガスを導入する。これを二回くりかえすと，器内の空気は殆んど目的とするガスによつて置換される。

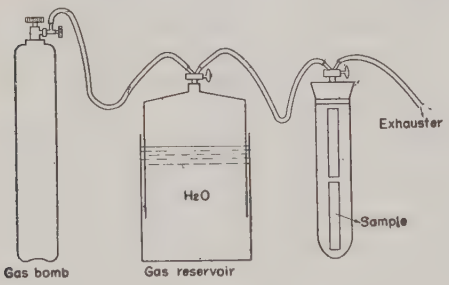


Fig. 1. Apparatus used for exchanging the air of test tube with CO_2 gas.

（3） pH はベックマン pH 計を使用し，乳酸は Friedemann 法[9]を用いた。

（4） 生菌数の測定には平板稀釈法を採用したが，培地はなるべく試料カマボコに近い組成にする為に普通ブイヨン寒天の食塩を 3% にし，蔗糖を加えないカマボコからの分離にはブドウ糖 1.5% を培地に加え，蔗糖を添加したカマボコ用には培地にも蔗糖を 10% 添加した。炭酸ガス或は窒素ガス貯蔵製品よりの平板はやはり，デシケーター中におさめた後，それぞれのガスでデシケーター中の空気を置換し，25°C の恒温器に 2 日間培養した後，発生したコロニーをかぞえた。

II. 実　験　結　果

炭酸ガスでカマボコを封蔵することは，カマボコ中に存在する細菌の周囲の空気を炭酸ガスで置換するわけであるから，細菌は空気の稀薄な状態すなわち嫌気的条件下におかれることになる。このような嫌気的条件下に生育する細菌にとつては，エネルギー源としての糖類の有無は重要な影響を及ぼすであろう。又カマボコ類も含糖製品もあれば無糖製品もあるわけであるから，蔗糖を添加したものとそうでないものについて

炭酸ガスの影響を実験してみた。

（1） 蔗糖を添加しない場合

焼竹輪は通常 1.5% 前後のブドウ糖を主として焼色を出すために加える。今回の試料には 1.5% を添加したのであるが，この程度の割合にブドウ糖を含有した製品では，含糖製品* とはいわず，又含糖製品特有な酸性型腐敗を示さないのが普通である。

製品は 25°C に放置して毎日1容器宛とり出し，官能的検査をすると同時に分析に供した。まず官能検査では，従来の結果[3]とほゞ同様に対照区が2日目に僅かに異臭を感ずるようになり，4日目になるとネトおよびヌメリを生じ，腐敗臭を発して食用不能の状態となる。

これに対し，炭酸ガス貯蔵区および窒素ガス貯蔵区は6日目までは全く官能的に変化なく，8日目に至り僅かにネトつきものを生ずると同時に，異臭も感ずるようになり食用不能となる。従来の結果によると，窒素ガスと炭酸ガスよりその貯蔵効果は遙かに劣つているのであるが，今回の実験では，窒素ガスは炭酸ガスと同程度に，極めて保蔵効果がよかつた。揮発性塩基窒素，乳酸，pH および生菌数等について，炭酸ガス区と窒素ガス区は殆んど同様に変化を示したので，以後は炭酸ガス貯蔵区について述べることゝする。

揮発性塩基窒素の変化を Table 1 に示した。含糖度の少いカマボコの特徴として，対照区に於ては漸次このものが増加するが，その曲線の上昇はブドウ糖を僅かに含有しているためにかんまんである。

Table 1. Changes in the amount of volatile basic nitrogen and organoleptic observation of non-sugared fish-cakes during storage in CO_2 at 25°C.

Fish-cakes	Volatile-N and Organoleptic observation	Days of storage					
		0	1	2	4	6	8
Control	Volatile-N (mg%)	12.5	11.9	12.2	13.7	19.1	—
	Edible or not	edible	edible	edible	not	not	—
Kept in CO_2	Volatile-N (mg%)	12.5	—	10.7	11.2	11.9	13.4
	Edible or not	edible	edible	edible	edible	edible	not

これに対し炭酸ガス区の製品は殆んど増加せず，炭酸ガスが貯蔵上効果のあることを示している。ところが乳酸（Table 2）についてみると，対照区の乳酸の産生が炭酸ガス区にくらべ，その上昇は僅かに急であるが，まず殆んど平行的に増加し，揮発性塩基ほどの差を示さない。そして官能的に類似した腐敗程度で比較すると，対照より寧ろ炭酸ガス区の方が多い傾向を示すのである。

Table 2. Changes in lactic acid content and pH of non-sugared fish-cakes during storage in CO_2 at 25°C.

Fish-cakes	Lactic acid and pH	Days of storage					
		0	1	2	4	6	8
Control	Lactic acid (mg%)	22.0	16.8	19.4	32.4	139.9	—
	pH	7.80	7.80	7.87	7.31	6.66	—
Kept in CO_2	Lactic acid (mg%)	22.0	—	18.1	29.8	80.3	62.2
	pH	7.80	—	7.51	7.60	7.31	6.97

又 pH（Table 2）も乳酸の生成量とよく対応して，漸次低下する。乳酸の場合と同様に，官能的には相当な差があるにも拘らず，炭酸ガス区と対照区は殆んど顕著な差はなく平行的である。炭酸ガスの防腐効果を pH を低下させる作用で説明しようとする試みも従来あつたようである。第2表に於て，最初の pH の低下は対照区より炭酸ガス区の方が急である。これは炭酸ガスがカマボコ基質に溶解した為であると想像しても pH 7.5 附近であるから，この為に細菌の発育が阻止されたとは考えられず，pH の低下で炭酸ガスの細菌阻止作用を説明することは無理がある。

* カマボコ製造上，含糖製品というのは普通蔗糖添加のことを指している場合が多い。腐敗現象を観察しても，ブドウ糖と蔗糖では，腐敗の様相が大部ちがうようである。この点に関しては更に追究する必要があろう。

生菌数（Fig.2.）についてみると，炭酸ガス区の細菌の繁殖は，対照区に比べると顕著に阻害されている。最初の生菌数が 10^2/gr程度でてるのは，比較的充分に加熱せられて，耐熱性の有芽胞菌が主に残存しているのであろう。しかしガス封蔵の際は，特別に無菌的に行つたのではないから，二次汚染を完全に防止したわけではなく，種々な菌が附着していたのであろう。それにも拘らず，このような製品における細菌繁殖が炭酸ガスによつて阻害せられることは明かである。

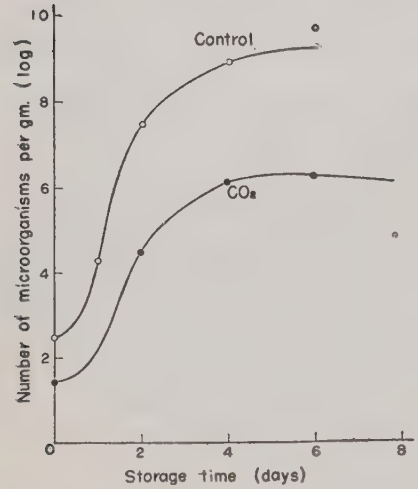


Fig. 2. Effect of CO_2 on growth curve of microorganisms on non-sugard fish-cakes stored at 25°C.

炭酸ガスは *Pseudomonas*, *Achromobacter* の誘導期を延長するとの報告[10]もあるが，この図によると誘導期は殆んど対照と変りなく，むしろ菌の最高生産が抑制される傾向があるように思う。

このように炭酸ガス貯蔵区において，生菌数の増加が阻害を受け，揮発性塩基が生産されないにも拘らず，乳酸の生成は顕著であり，又 pH も乳酸の生成に対応すること，及び測定した諸変化が窒素ガス貯蔵と大差のないことよりすると，炭酸ガスの貯蔵効果が主として嫌気的な影響によるものであるように思える。

（2） 蔗糖を添加した場合

炭酸ガスの貯蔵効果が嫌気的な影響であるとするならばわれわれが別に報告[11]した如く，含糖の場合に於ては効果が殆んどないか，或は逆にむしろ腐敗が促進されることも考えられる。更に醗酵による有機酸の蓄積，pH の低下，アミンの生産という一連の変化が起り得る可能性があるわけである。実験材料は前項と同様であつて，これに蔗糖 10% を添加した。

官能的観察結果は予想の如く，対照は2日目に腐敗するに対し，炭酸ガス区も既に3日ないし4日目には腐敗し，殆んど差がない。製品の変敗模様は木俣の報告した[12]，含糖カマボコ特有のいわゆる第Ⅰ型様のネト生じて腐敗するが，対照は極めて粘着性のネトを生ずるに対し，炭酸ガス区は粘着性が殆んどないのが特異的である。

乳酸と pH（Fig.3）は前項と同様に対応を示し，対照と炭酸ガス区は殆んど平行している。

Table 3. Changes in lactic acid content and pH of sugared fish-cakes during storage in CO_2 at 25°C.

Fish-cakes	Lactic acid and pH	Days of storage			
		0	2	4	6
Control	Lactic acid (mg%)	27.5	47.2	242.9	477.9
	pH	7.32	6.92	5.66	5.49
Kept in CO_2	Lactic acid (mg%)	27.5	18.3	157.5	404.4
	pH	7.32	7.18	6.22	4.99

生菌数（Fig. 3）も無糖の場合と異なり，対照と炭酸ガス区との間に差がみられず，殆んど同程度に増加し，蔗糖の存在する場合には炭酸ガスも細菌の繁殖を阻害することはできないことを示している。

なおヒスタミンも測定したが，全然生産されなかつた。この説明は別報[11]においておこなつたと同様の理由による。

Ⅲ. 考　　察

Coyne[3] および Callow[2] は，炭酸ガスの貯蔵力のある原因は嫌気的な影響ではないと報告している。われわれの実験によると，（1）無糖製品の炭酸ガス区が対照より官能的に，相当の腐敗延期が認められるに対し，含糖製品では殆んど差が認められない。（2）生菌数は無糖製品の炭酸ガス区が著しくその増加を阻

害されるに対し，含糖製品の生育曲線は対照と変りない。（3）無糖，含糖共に乳酸の蓄積，pH の低下が著しい，などの結果が得られた。以上の事実はその効果が嫌気的な影響の如き現象である。すなわち，通性好気菌，通性嫌気菌などが糖の存在に於て嫌気状態で生育する場合には，糖を不完全に酸化（醗酵）して，有機酸類を蓄積し，エネルギーを獲得して増殖し得るが，糖のない場合にはエネルギー源のないため，生育は著しく抑制されるわけである[13]。さて細菌類，特に好気性菌の酸素吸収におけるガス交換の詳細は不明であるが，大気中の酸素が水に溶ける重量は，空気中の酸素の分圧と温度によつてきまるのが当然であるから，炭酸ガス置換によつてたとえ少量の酸素が含有されているとしても，まず嫌気的な影響が表れるのは当然であろう。しかしこれだけでは従来の研究者が観察した，窒素ガス中より炭酸ガス中の方が貯蔵効果がよい事実や，炭酸ガスの方が窒素ガスより，より多くの菌が発育を阻止される事実を充分に説明できない。又好気性菌といわれる *B. subtilis*, *B. mycoides*, *B. lacticola* 等の芽胞は最少 0.31% 程度の酸素が含有されていれば発育できるとの報告もあるから[14]，このような好気性菌でも発育を阻止する為には極めて少量の酸素含有量も問題となるわけである。少量の酸素が窒素と炭酸ガス中とに同じ割合で含有されている場合には，炭酸ガス中の方が微生物による酸素の吸収は困難となることが考えられる。即ち高濃度の炭酸ガスが細菌の周囲に存在する場合には，好気性菌の呼吸によつて産生される炭酸ガスの放出が抑制される。その結果反応の進行は阻害され，細菌の好気的呼吸部分が阻害を受けることになるであろう。炭酸ガスの影響は結局嫌気的な影響に，更に好気的呼吸部分の阻害が加わつた作用ではないかと考えられる。このことは，窒素ガスの防腐効果が炭酸ガスと殆んど変らない場合と，はるかに劣る場合とがあつたが，この説明は窒素ガス置換により完全に酸素を除くことができたかどうかによると考えれば容易に説明ができる。更に Coyne および Callow 等が炭酸ガスの影響を除酸素のためではないといつていることも窒素ガスおよび水素ガスと炭酸ガスとを比較した結果であるから，この時の窒素ガスおよび水素ガスに微量の酸素が混入していたことも考えられ，この点については改めて追試する必要があろう。更にわれわれの実験によると，小田原カマボコを炭酸ガスとピロガロール嫌気性に於て貯蔵してみると，その pH の低下，乳酸の産生が両者殆んど同じような変化をたどつた事実がある。[15]。最近 Ogilvy[16] はソーセージの一種 frankfurters を炭酸ガスで貯蔵した場合，濃度の低い時には *Micrococcus*, yeast 等が発育し，炭酸ガス濃度が高くなると，主体的に作用する細菌は microaerophile であるところの *Lactobacillus* であると報告していることもこの推察を裏付ける一資料であろう。又先に報告[3]したところであるが，一次汚染の少い，即ち製品が充分加熱されて，比較的好気性菌である有芽胞菌のみが残存している製品は炭酸ガスによる貯蔵効果が顕著であるが，一次汚染の多い製品即ち有芽胞菌は勿論，無芽胞菌も，混在する製品では貯蔵効果が少い結果が得られている。そこで実際的に炭酸ガス貯蔵を行うには，炭酸ガス濃度を高めることは勿論，なるべく嫌気性状態で生育できる菌を除去すること，通性嫌気性菌の生育を助長する糖類の添加をさけるなどの注意が必要になるわけである。

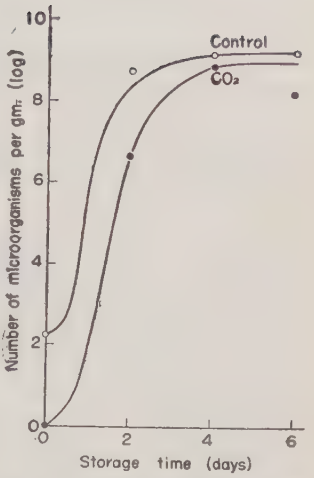


Fig. 3. Effect of CO_2 on growth curve of microorganisms on sugared fish-cakes stored at 25°C.

摘　　要

（1） 炭酸ガスが食品の貯蔵上，防腐効果のある原因について，焼竹論を試料として検討した。

（2） ブドウ糖を少量加えた製品では，炭酸ガス貯蔵により，対照より 25°C で約5日その腐敗時期が延長されるが，蔗糖を 10% 含有する製品では対照と殆んど差が認められない。

（3） 蔗糖無添加の製品では，炭酸ガス貯蔵により，揮発性塩基の生産は対照よりはるかに少く，又細菌の繁殖も阻害せられる。これに対し蔗糖含有製品の細菌の増殖は対照と同様で差がない。

（4） 貯蔵中の pH はその乳酸生成量とよく一致している。蔗糖無添加の場合に，揮発性塩基の生産および生菌数においては対照区と炭酸ガス区に相当の相違が見られるにもかゝわらず，乳酸の生産は同傾向の変

化を示し，又蔗糖含有製品は勿論差が認められないことは，炭酸ガス貯蔵が嫌気的な影響であろうとの示唆を与える。

（5） 以上の現象から炭酸ガスの防腐効果は，細菌に対する嫌気的な影響に酸素吸収の阻害が加わつた作用であることを推察した。

終りに論議をしていただき，又御意見を賜つた東海区水研山田金次郎技官に厚く感謝の意を表する。

文　　献

1） Kolbe： J., Pr., Chem., **26**, 249 (1882).
2） E. H. Callow： J., Soc., Chem., Ind., **51** (15), 116-119T (1932).
3） F. P. Coyne： J., Soc., Chem., Ind., **51** (15), 119-121T (1932).
4 T. Moran, E. C. Smith and R. G. Tomkins： J., Soc., Chem., Ind., **51**, 114-116T (1932).
5） 永田　米作： 日水会誌, **8**, 84-96 (1939).
6 鉄本　総吾： 日農化誌, **17** (5), 353-360 (1941).
7 横関　源延，大島　浩，笹島　正秋： 北水研研究所報告，**11**, 82-89 (1954).
8） 横関源延、大島浩，笹島正秋: 未発表並に水産研究所第5回鮮度保持研究班研究抄録 (1953).
9） 化学実験学第2部 12 巻： 河出，東京，(1943), pp. 310-313.
10 Haines： Ann. Rept. Food Invest., Bd. for 1936, pp. 64.
11 内山　均，天野　慶之，横関　源延： 日水会誌，**21** (6), 441-447 (1955).
12 木俣　正夫： 日水会誌，**16** (9), 428-432 (1951).
13 M. Stephenson： Bacterial Metabolism, 3 edition (1948).
14） A. Meyer： Centbl. Bact. Abt. 1, **49**, 305-316 (1909).
15） 横関　源延，内山　均： 未発表.
16） W. S. Ogilvy, J. C. Ayres： Food Research, **18**, 121-130 (1953).

深海産鮫類肝油の利用に関する研究 —XII. Squalene 重合物の製造（其の 1）酸性白土を触媒とせる場合

東　秀雄・井関重夫・浅野基明
（東海区水産研究所）

日本水産学会誌
第二十二巻　第六号　別刷
昭和三十一年十月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 22, No. 6, October, 1956

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—XII. Squalene 重合物の製造（其の 1）酸性白土を触媒とせる場合

東　秀雄・井関重夫・浅野基明
（東海区水産研究所）

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—XII. Preparation of Polymerized Product from Squalene (1) Polymerization of Squalene using Acid Clay as Catalyst

Hedeo HIGASHI, Shigeo ISEKI and Motoaki ASANO

A study has been conducted to prepare a viscosity improver for squalane by polymerizing squalane or partially reduced squalene, using 5 % acid clay as catalyst at 210°C. (Fig. 1).

Properties of the polymer and hydrogenated polymer and of those prepared from partially reduced squalene are shown in Tables 2, 3, 5 and 6, respectively.

From the study it has been found that the hydrogenated polymer is suitable as a viscosity improver for squalene (Table 4), and that oil prepared from squalane and hydrogenated polymer seemes to have the properties better than those of commercial watch oils. (Table 7).

I 緒　　言

スクアレンを還元して得たスクアランは，耐寒潤滑油として優秀であることは既に認められている[1),2)]が，潤滑油は用途により種々の粘度のものが要求される。従つて，スクアランを潤滑油とする場合にも，用途に応じ粘度を変える必要がある。

著者等はスクアレンを重合し，得られた重合物がスクアランの粘度増加剤として適当と考え，重合条件を異にした重合物の性質を検討することゝした。スクアレンは6個の二重結合を有し重合し易いが，重合条件により重合物の性質は著しく異る。

本報においては，スクアレン及びスクアレンの部分還元物に酸性白土を触媒として重合せしめ，その重合物の性質を試験した結果を報告する。

II 実　験　の　部

本実験に使用したスクアレン，酸性白土，装置は次の如くである。

a) スクアレン

大磯産深海産ユメザメ，ヘラツノザメ等の混合肝油を減圧（3 mm Hg）で蒸溜し，240～260°C の溜分を集め，この溜分を更に金属ナトリウムを加えて減圧（3 mm Hg）で蒸溜し，240～260°C の溜分をとり，供試スクアレンとした。こゝに得られたスクアレンは，屈折率 N_D^{40} 1.4890 である。

b) 酸性白土

久木田薬品株式会社製の化学用活性白土を 120°C で1時間加熱し，デシケーター中に保存し，必要に応じ取り出し使用した。

c) 重合装置

Fig. 1 に示す如く，三口フラスコの中央に攪拌器，寒暖計を挿入し，左側の口より炭酸ガスを通じ，右側

1956 年7月2日受理　東海区水産研究所業績 B 第 250 号

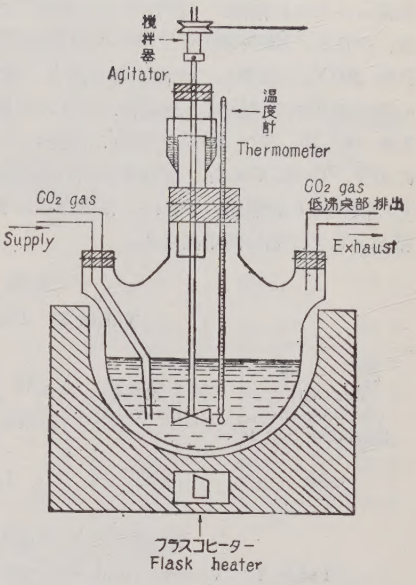
の口より分解生成物を排出せしめた。

d) 還元装置

スクアレンの部分還元物及びスクアランの製造には循環式常圧還元装置を使用し，重合物の還元は振盪式高圧還元装置を使用した。

(1) スクアレンの重合

石川，染野[3]は活性白土を触媒とし，スクアレンを重合した場合，その重合物の粘度指数は低いと報告し，又陳等[4]はスクアレンを 250～300°C に加熱し，酸性白土を触媒として種々の重合体を作り，粘度の増加するにつれ，粘度指数は低下すると報告している。これらの研究は殆どスクアレンの重合体をそのまゝ潤滑油とする意図の様に思われる。著者等はスクアレンの重合について研究し，得られた重合物をスクアランに溶解し，粘度増加剤としての適否を検討することゝした。



重合装置

Fig. 1. Apparatus of polymerization.

スクアレンを Fig. 1 の装置にとり，炭酸ガスを通じつゝ加熱攪拌し，210°C に達した時加熱をやめ，直ちに酸性白土 5％を加えれば，反応熱により液温が急に上昇し 320～340°C となる。反応が終り，液温が下つた時，これに精製エーテルを加え，重合物を溶解し，酸性白土を濾別し，溶剤を除去して反応物を得た。この反応物を減圧（3 mm Hg）で 30 分間 200°C で加熱し，低沸点部を除去して重合物を得た。この重合物は黄赤色の固体で，収量は Table 1 の如くである。

重合物の収量

Table 1. Yield of Polymer

実験番号 Expt. No.	試料とせるスクアレン重量 Wt. of Squalene (gr)	反応物 Reaction products		重合物 Polymer in reaction products	
		重量 Wt. (gr)	収量 Yield (%)	重量 Wt. (gr)	収量 Yield (%)
1	563	429	76.3	325	57.8
2	504	379	75.3	283	56.2
3	513	388	75.6	295	57.5
4	510	381	74.6	285	55.9

収量が低いのは，酸性白土が分解触媒として働き，低沸点部が生成する為である。

Table 1 の実験番号 4 の重合物について性状を測定した結果は Table 2 の如くである。石川等の活性白土を触媒として重合せしめた場合の重合物は，分子量は 630～660，凝固点 −12.5～6.5°C，粘度（100°F）1865～4902 秒で，Table 2 の結果と比較すると，分子量は殆ど変らないが，粘度，凝固点，収量はかなり差がある。これは両者の重合条件に差があること及び低沸点部除去の程度が異るからである。

重合物の性状

Table 2. Properties of Polymer

屈折率 N_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine value	平均分子量 Average molecular weight	凝固点 (°C) Solidifying point	粘度（秒） Viscosity (Seconds by Saybolt)	
				100°F	210°F
1.4947	263.3	620	18	9920～12500	218

著者等の得た重合物は沃素価が高く，そのまゝでは粘度増加剤としては不適当であるから，この重合物を還元する必要がある。即ち，重合物に 3％の酸性白土を加え，30 分間 100°C で加熱攪拌し，冷却後等量の

精製エーテルに溶解し，酸性白土を濾別した。重合物のエーテル溶液にラネー触媒3%を加え，高圧還元装置に仕込み，180～200°C，100～150 気圧で還元し，エーテルを除去した後これを減圧（3 mm Hg）で 30 分間 200°C で加熱し，低沸点部を除き，無色透明の固体を得た。（以下この固体を重合還元物と略記す）この重合還元物の性状及び重合物に対する収量を Table 5 に示す。かくして得た重合還元物をスクアランに 3, 5, 10, 15, 及び 20 %の割合に溶解し，それらの粘度，粘度指数を測定した。それらの結果を Table 4 に示す。Table 4 の如く重合還元物の添加量が増すと粘度指数は低くなる。即ち，重合還元物を多量に添加して高粘度の潤滑油にすれば，粘度指数が著しく低くなるから適当ではないが，比較的低粘度潤滑油用の増粘剤としては充分使用出来る。

重合還元物の性状

Table 3. Properties of hydrogenated polymer

粘度 Viscosity (Seconds by Saybolt) 210°F	沃素価 Iodine value	屈折率 N_D^{40} Refractive index	凝固点 °C Solidifying point	加熱減量 100°C 12 時間 (%) Heating loss at 100°C (12 hrs)	収量 (%) Yield
238	0.28	1.4786	18	0.38	89.2

重合還元物を Squalane に溶解したものゝ粘度及び粘度指数

Table 4. Viscosity and visicosity index of squalane added with hydrogenated polymer

重合還元物の割合 Content of hydrogenated polymerized products in squalene (%)	粘度 Viscosity (Seconds by Saybot) (秒)		粘度指数 Viscosity index
	100°F	210°F	
3	128	43.5	136
5	153	45	126
10	208	48.5	116
15	272	52	108
20	380	57	97.9

（2） スクアレン部分還元物の重合

石川，染野[3] はスクアレンの部分還元物を重合し，低粘度，低粘度指数のものが得られたと報告している。

著者等はスクアレンを部分還元して5種の試料をつくり，これらについて重合を行い，検討することゝした。即ち試料を夫々 Fig. 1 の装置により酸性白土5%を触媒とし，150, 280°C の温度で重合し，夫々2時間ごとに反応物を採取した。これらの反応物を精製エーテルに溶解し，触媒を濾別し，エーテルを除去した後 200°C 減圧（3 mm Hg）で 30 分間低沸点部除去を行い，重合物を得た。これらの重合物の性状，収量を Table 5, 6 に示す。Table 5 の結果を Table 6 の結果と較べると，低温で重合した重合物の粘度は低く，粘度指数は高い。150°C 以下の温度では重合が余り進まず，粘度が増加しない。又 280°C の場合は還元の程度が進んだ試料程重合物の粘度が低く，収量は高い。即ち，部分還元物の還元が進むにつれ重合，分解が進まぬことを示す。

石川等の部分還元物より製造した重合物は，分子量 395～624，粘度（100°F）112～607 秒，粘度指数 40.6～118.9 で，Table 6 と較べ粘度は著しく低い。これは重合条件並に低沸点部除去の条件が異るからである。

Table 6 に示したスクアレンの部分還元物の重合物は第2表に示したスクアレンの重合物に較べ，粘度が著しく低いので，著者等は比較的低粘度の潤滑油の増粘剤はスクアレンを酸性白土を触媒とし，重合せしめて得た重合物を還元したものを適当と考えた。

（3） 時計油の試製

時計油は比較的低粘度の潤滑油であるが，スクアランのみでは粘度が不足であるから，スクアレンの重合還元物を増粘剤として添加し，時計油を試製した。即ち，時計油 No. 1 はスクアラン 79 %，重合還元物

部分還元物より製造せる重合物の性狀（重合温度 150°C）

Table 5. Properties of polymer prepared from partially reduced product (polymerized at 150°C)

試料とせる部分還元物の性狀 Properties of partially reduced squalene	加熱条件 Heating condition (hrs)	屈折率 N_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine value	平均分子量 Average molecular weight	粘度（秒） Viscosity (Seconds by Saybolt) 100°F	210°F	粘度指数 Viscosity index
屈折率 N_D^{40} 1.4838 Refractive index	150°C 2hrs	1.4828	311.5	—	213.2	55.1	148.2
沃素価 327.5 Iodine value	〃 4 〃	1.4872	285.2	—	257.5	58.2	142.8
	〃 6 〃	1.4987	257.3	560	266.5	55.5	130.1
屈折率 N_D^{40} 1.4711 Refractive index	〃 2 〃	1.4841	244.0	—	110.1	48.6	186.7
沃素価 285.0 Iodine value	〃 4 〃	1.4818	218.0	—	147.4	51.5	169.5
	〃 6 〃	1.4825	207.4	540	203.0	54.5	136.6
屈折率 N_D^{40} 1.4630 Refractive index	〃 2 〃	1.4638	173.7	—	123.7	50.6	181.0
沃素価 183.2 Iodine value	〃 4 〃	1.4641	163.4	—	140.4	51.7	172.6
	〃 6 〃	1.4645	160.3	544	158.8	53.6	168.0

部分還元物より製造せる重合物の性狀（重合温度 200°C）

Table 6. Properties of polymer prepared from partially reduced squalen (Polymerized at 200°C)

試料とせる部分還元物の性狀 Properties of partially reduced squalene	加熱条件 Heating condition (hrs)	屈折率 N_D^{40} Refractive index	沃素価 Iodine value	平均分子量 Average molecular weight	粘度（秒） Viscosity (Seconds by Saybolt) 100°F	210°F	粘度指数 Viscosity index	収量 Yield (%)
屈折率 N_D^{40} 1.4838 Refractive index	280°C 2hrs	1.4949	239.6	—	591.3	65.1	84.4	—
沃素価 327.5 Iodine value	〃 4 〃	1.4978	192.3	—	178)	88.0	21.9	—
	〃 6 〃	1.5075	172.3	615	2185	98.1	0.25	61
屈折率 N_D^{40} 1.4711 Refractive index	〃 2 〃	1.4709	148.4	—	336	57.1	113.0	—
沃素価 286 Iodine value	〃 4 〃	1.4756	128.6	—	461.3	60.0	90.2	—
	〃 6 〃	1.4832	108.6	605	471	60.2	88 2	66
屈折率 N_D^{40} 1.4630 Refractive index	〃 2 〃	1.4612	151.5	—	238.8	47.2	66.3	—
沃素価 183.2 Iodine value	〃 4 〃	1.4659	123.2	—	257.5	48.5	79.8	—
	〃 6 〃	1.4710	117.2	490	271.5	50.5	85.8	68
屈折率 N_D^{40} 1.4581 Refractive index	〃 2 〃	1.4602	150.1	—	213.2	46.5	68.2	—
沃素価 [illegible] Iodine value	〃 4 〃	1.4642	128.2	—	242.7	47.3	73.3	—
	〃 6 〃	1.4674	113.4	480	259.5	48.8	88.1	71
屈折率 N_D^{40} 1.4540 Refractive index	〃 2 〃	1.4589	131.0	—	101.5	40.0	117.6	—
沃素価 149.6 Iodine value	〃 4 〃	1.4623	129.5	—	118.7	42.0	128.0	—
	〃 6 〃	1.4646	100.5	460	136.5	43.5	124.0	74

16 %，精製椿油* 5 %を混合せるもの，時計油 No. 2 はスクアラン 81 %，重合還元物 14 %，精製椿油 5 %を混合せるものである。これら 2 種の時計油を現在時計会社で使用中の時計油メビース及びノボスター と比較した。結果を Table 7** に示す。Table 7 に見る如く，時計油 No. 1，No. 2 共に加熱による減量，

* 椿油を脱酸，脱色後等量の精製アセトンに溶解し，−18°C に一夜冷却し固体部を析出せしめ，濾別除去し，濾液よりアセトンを蒸溜除去せるもの。かくして得られた精製椿油を油性向上剤として使用した。

** 静止摩擦係数は曾田式油性試験器により測定した。

スクアランより製した時計油と市販時計油の性状

Table 7. Properties of watch oil prepared from squalane and commercial watch oil

試料 Sample	30°C に於ける粘度（レッドウッド秒） Viscosity (30°C) (Seconds by Redwood Viscosimeter)		Viscosity** ratio	静止摩擦係数* (μ) Static friction coefficient	凝固点 (°C) Solidifying point	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value		加熱減量 100°C 12時間(%) Heating loss at 100°C (12hrs)
	After heating	Before heating					酸化前 Before oxidation	酸化後 After oxidation	
ノボヌター Noboster	283.1	374.9	1.32	0.18	−21	2.37	73.6	55.5	4.35
メビース Mebees	274.9	289.5	1.05	0.15	−26	0.92	72.1	70.7	0.28
No. 1***	282.8	294.3	1.01	0.13	−43	0	5.31	5.03	0.041
No. 2****	270.8	282.2	1.04	0.13	−47	0	5.50	5.25	0.043

* 油性=100−(μ×100)

* Oilness=100−(μ×100)

** Before heating/After heating

*** Squalane 79 %, Hydrogenated polymer 16 %, Purified camellia seed oil 5 %

**** 〃 81 %, 〃 14 %, 〃 5 %

粘度の変化は他のものに比し少く，油性も優れている。又 No. 1, No. 2 共に中央気象台測器課田村技官の行った実地試験にも合格した。

Ⅲ 摘　　要

スクアレンを酸性白土を触媒とし重合せしめ，低沸点部を除去し，これを還元したもの（重合還元物）は安定な低粘度潤滑油の増粘剤として使用出来る。この重合還元物をスクアランに溶解したものに少量の精製椿油を加え，時計油を試製した。この試製油につき時計油の試験を行い，良結果が得られた。

終りに，油性測定に種々御便宜を与えて下さつた運輸省船舶試験所の稲見技官，時計油に就て実地試験を行つて下さつた中央気象台測器課の田村技官に厚く感謝する。

文　　献

1) 辻本満丸： 東工試，**20**，1069 (1920).

2) 山口文之助・井戸文彦： 航研彙報，**48**，第223号 (1943).

3) 石川清一・染野亮子： 理研彙報，**25**，化 9 (1948).

4) 陳溪河・陳茂松・童逸修： 台湾水試月報，1～7，Vol. Ⅶ (1955).